

Untersuchungen zur Herstellung von Nitrilen und Orthoestern

in nah- und überkritischen Fluiden



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation
vorgelegt von
Thi Thu Hang Nguyen, M.Sc.
aus Hanoi, Vietnam

Referent:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. M. Busch
Tag der Einreichung:	02. September 2013
Tag der mündlichen Prüfung:	14. Oktober 2013

Darmstadt 2013

D17

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel in der Zeit vom 15. Januar 2010 bis 31. August 2013 durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel für die Möglichkeit der Anfertigung dieser interessanten Arbeit in seinem Arbeitskreis und seine kompetente und freundliche Betreuung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner für seine stets hilfreichen Ratschläge.

Frau Dipl.-Ing. Miriam Liebeck und Frau Dipl.-Ing. Tina Petzold für die gute Zusammenarbeit, ihre hilfreichen Ratschläge und für ihre Freundschaft.

Frau M. Sc. Anja Albrecht, die als Vertiefungspraktikantin und Master-Studentin zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts für die schnelle und zuverlässige Durchführung der zahlreichen Arbeiten.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises Vogel für ihre stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft und insbesondere die positive Arbeitsatmosphäre.

Der *Lonza AG* für die finanzielle Unterstützung sowie die gute Zusammenarbeit.

Abschließend gilt mein herzlichster Dank meinen Eltern, meiner Schwester und meinem Freund, die mir immer zur Seite stehen und dies alles ermöglicht haben.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. auf Tagungen vorgestellt:

T. T. H. Nguyen, G. Aras, H. Vogel,

Herstellung von Acetonitril aus Ammoniumacetat in nah- und überkritischem Wasser,
Chem. Ing. Tech. **2013**, akzeptiert.

T. T. H. Nguyen, G. Aras, H. Vogel,

Synthesis of Acetonitrile from Ammonium acetate in sub- and supercritical water,
Green Solvents Conference 2012, 08.-10. Oktober **2012**, Boppard.

T. T. H. Nguyen, G. Aras, H. Vogel,

Herstellung von Acetonitril aus Ammoniumacetat in nah- und überkritischem Wasser nach einem
Zweireaktorkonzept,
Jahrestreffen Reaktionstechnik 2012, 14.-16. Mai **2012**, Würzburg.

T. T. H. Nguyen, G. Aras, H. Vogel,

Synthesis of Acetonitrile from Ammonium acetate in supercritical water,
Greener Chemistry for Industry, 12.-14. Dezember **2011**, Lille.

T. T. H. Nguyen, G. Aras, H. Vogel,

Dehydration of Acetamide in supercritical water,
8th European Congress of Chemical Engineering, 25.-29. September **2011**, Berlin.

Abkürzungsverzeichnis

ε_r	relative Dielektrizitätskonstante	
η	dynamische Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
ρ	Dichte	g mL^{-1}
τ	Verweilzeit	s
A	Ausbeute	%
c	Konzentration	mol L^{-1}
c_0	Anfangskonzentration	mol L^{-1}
d	Durchmesser	mm
d_a	Außendurchmesser	mm
d_f	Filmdicke der stationären Phase der GC-Säule	μm
d_i	Innendurchmesser	mm
E_A	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
k	Geschwindigkeitskonstante	s^{-1}
k_0	Stoß- bzw. präexponentielle Faktor	s^{-1}
K_w	Dissoziationskonstante von Wasser	$\text{mol}^2 \text{L}^{-2} \text{kg}^{-2}$
L	Länge	cm
n	Stoffmenge	mol
p	Druck	MPa
pK_w	negativer dekadischer Logarithmus der Dissoziationskonstante von Wasser	
pK_s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante	
r_a	Außenradius	mm
r_i	Innenradius	mm
S	Selektivität	%
T	Temperatur	K oder °C
U	Umsatz	%
V_R	Reaktorvolumen	cm^3
\dot{V}	Volumenstrom	mL s^{-1}
AA	Acetamid	
Abb.	Abbildung	
AmA	Ammoniumacetat	
AN	Acetonitril	
BDA	Bernsteinsäurediamid	

BIM	Bernsteinsäureimid	
BMA	Bernsteinsäuremonoamid	
BMN	Bernsteinsäuremononitril	
BN	Bernsteinsäurenitrile	
BS	Bernsteinsäure	
BzA	Benzamid	
BzAm	Ammoniumbenzoat	
BzN	Benzonitril	
BSTR	gerührter Batch-Reaktor (batch stirred tank reactor)	
CSTR	kontinuierlicher Rührkessel (continuous stirred tank reactor)	
ES	Essigsäure	
exp	Reaktionsbedingungen	
FID	Flammenionisationsdetektor	
GC	Gaschromatographie	
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie	
HPLC	Hochleistung-Flüssigchromatographie (high performance liquid chromatography)	
LM	Lösungsmittel	
MEP	5-Ethyl-2-methylpyridin	
modell	Modellierung	
Sdp.	Siedepunkt	°C
STP	Standardbedingungen	
Tab.	Tabelle	
TEA	Triethylamin	
TMB	Trimethylborat	
TMOA	Trimethylorthoacetat	
TMOF	Trimethylorthoformiat	
TRC	Kohlenstoffwiederfindung	%
VA	Valeramid	
VAm	Ammoniumvalerat	
VN	Valeronitril	
VS	Valeriansäure	
Z	Zersetzungsprodukt	

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	i
Inhaltsverzeichnis	iii
1. Einleitung	1
2. Stand des Wissens	5
2.1. Überkritische Fluide	5
2.1.1. Überkritisches Wasser	5
2.1.1.1. Physikalische und chemische Eigenschaften	5
2.1.1.2. Anwendungsbereiche	10
2.1.1.3. Ammoniak/Säure-Mischungen in nah- und überkritischem Wasser	10
2.1.2. Überkritisches Methanol	15
2.1.2.1. Physikalische und chemische Eigenschaften	15
2.1.2.2. Anwendungsbereiche	18
2.2. Nitrile	18
2.2.1. Eigenschaften und Verwendung von Nitrilen	18
2.2.1.1. Acetonitril	19
2.2.1.2. Valeronitril	19
2.2.1.3. Benzonitril	19
2.2.1.4. Bernsteinsäurenitrile	19
2.2.2. Herstellung von Nitrilen	20
2.2.2.1. Aliphatische Nitrile	20
2.2.2.2. Aromatische und „aralipha“-tische Nitrile	22

2.3.	Orthoester	24
2.3.1.	Eigenschaften und Verwendung von Orthoestern	24
2.3.1.1.	Trimethylorthoformiat	24
2.3.1.2.	Trimethylorthoacetat	24
2.3.2.	Herstellung von Orthoestern	24
2.4.	Relevante Arbeiten	25
2.4.1.	Umsetzung von Amiden in nah- und überkritischem Wasser	25
2.4.2.	Veresterung von Nitrilen in nah- und überkritischem Methanol	28
3.	Experimentelles	30
3.1.	Untersuchungen zur Herstellung von Nitrilen und Trimethylorthoacetat	30
3.1.1.	Beschreibung der verwendeten Apparaturen	30
3.1.2.	Versuchsdurchführung	32
3.2.	Untersuchungen zur Herstellung von Trimethylorthoformiat	33
3.2.1.	Beschreibung der kontinuierlichen Hochdruckanlage	33
3.2.2.	Versuchsdurchführung	34
3.3.	Reaktionsbedingungen der durchgeführten Versuche	34
3.4.	Analytiksysteme	36
3.4.1.	HPLC	36
3.4.2.	Gaschromatographie	38
3.4.2.1.	GC-FID	39
3.4.2.2.	GC-MS	40
4.	Ergebnisse und Diskussion	42

4.1.	Acetonitril – Umsetzung von Ammoniumacetat	42
4.1.1.	Temperatureinfluss	42
4.1.2.	Druckeinfluss	45
4.1.3.	Konzentrationseinfluss	46
4.1.4.	Überprüfung des Wandeffektes	47
4.1.5.	Bestimmung der Reaktionskinetik	48
4.1.6.	Verfahrenskonzept	54
4.2.	Valeronitril	55
4.2.1.	Umsetzung von Valeramid	55
4.2.1.1.	Temperatureinfluss	55
4.2.1.2.	Druckeinfluss	58
4.2.1.3.	Konzentrationseinfluss	61
4.2.1.4.	Bestimmung der Reaktionskinetik	62
4.2.2.	Umsetzung von Ammoniumvalerat bzw. Valeriansäure/Ammoniak-Mischung	68
4.2.2.1.	Temperatureinfluss	68
4.2.2.2.	Druckeinfluss	70
4.2.2.3.	Bestimmung der Reaktionskinetik	70
4.2.3.	Verfahrensvorschlag	75
4.3.	Benzonitril	76
4.3.1.	Umsetzung von Benzamid	77
4.3.1.1.	Temperatureinfluss	77
4.3.1.2.	Druckeinfluss	80

4.3.1.3.	Konzentrationseinfluss	81
4.3.1.4.	Bestimmung der Reaktionskinetik	83
4.3.2.	Umsetzung von Ammoniumbenzoat	90
4.3.2.1.	Temperatureinfluss	90
4.3.2.2.	Druckeinfluss	92
4.3.2.3.	Bestimmung der Reaktionskinetik	92
4.3.3.	Verfahrensvorschlag	97
4.4.	Bernsteinsäurenitrile	99
4.4.1.	Umsetzung von Bernsteinsäuremonoamid	99
4.4.1.1.	Temperatureinfluss	99
4.4.1.2.	Druckeinfluss	102
4.4.1.3.	Einfluss von Zusätzen	103
4.4.2.	Umsetzung von Bernsteinsäurediamid	104
4.4.3.	Umsetzung von Bernsteinsäure/Ammoniak-Mischungen	106
4.4.4.	Umsetzung von Bernsteinsäureimid	110
4.4.5.	Bestimmung der Reaktionskinetik	112
4.5.	Trimethylorthoacetat	115
4.5.1.	Einfluss verschiedener Zusätze	115
4.5.2.	Stabilität von Trimethylorthoacetat	118
4.6.	Trimethylorthoformiat	119
4.6.1.	Temperatureinfluss	119
4.6.2.	Einfluss verschiedener Zusätze	123

5.	Zusammenfassung	125
6.	Literaturverzeichnis	127
7.	Anhang	132
7.1.	Abbildungsverzeichnis	132
7.2.	Tabellenverzeichnis	140
7.3.	Messdaten	143
7.3.1.	Umsetzung von Ammoniumacetat	143
7.3.2.	Umsetzung von Valeramid	146
7.3.3.	Umsetzung von Valeriansäure/Ammoniak-Mischung	149
7.3.4.	Umsetzung von Benzamid	151
7.3.5.	Umsetzung von Ammoniumbenzoat	154
7.3.6.	Umsetzung von Bernsteinsäuremonoamid	156
7.3.7.	Umsetzung von Bernsteinsäurediamid	160
7.3.8.	Umsetzung von Bernsteinsäure/Ammoniak-Mischungen	164
7.3.9.	Umsetzung von Bernsteinsäureimid	171
7.3.10.	Umsetzung von Acetonitril	175
7.3.11.	Umsetzung von Blausäure	179

1. Einleitung

Nachwachsende Rohstoffe haben eine lange Tradition in der chemischen Industrie. Durch die Industrialisierung wurden sie jedoch von fossilen Quellen ersetzt. Seit 1960 basiert sich die chemische Produktion hauptsächlich auf Erdöl und Erdgas. Die heutige Industrieentwicklung und das rasche Weltbevölkerungswachstum führen zu einem überproportionalen Rohstoff- und Energiebedarf. Aufgrund der begrenzten Vorräte der fossilen Rohstoffe und der durch CO₂-Emission verursachten Umweltpromatik muss man heutzutage nach einer nachhaltigen Ära der Stoffwirtschaft suchen und eine Wertschöpfungskette basierend auf nicht-fossilen Kohlenstoffquellen entwickeln. Hierzu kommen nachwachsende Rohstoffe wieder zum Einsatz ^[1-4]. Sie stellen ein beträchtliches Potenzial sowohl als Chemierohstoffe als auch als Energiequellen dar. In Deutschland betrug der Anteil an nachwachsenden Rohstoffen am Rohstoffverbrauch der chemischen Industrie im Jahr 1991 ca. 8 %. Bis 2008 nahm dieser Anteil auf 13 % zu (Abb. 1-1) ^[5,6] und die Tendenz ist weiter steigend. Nach dem Verband der europäischen Industrie könnten 30 % der Rohstoffe bis zum Jahr 2025 aus Biomasse hergestellt werden ^[7].

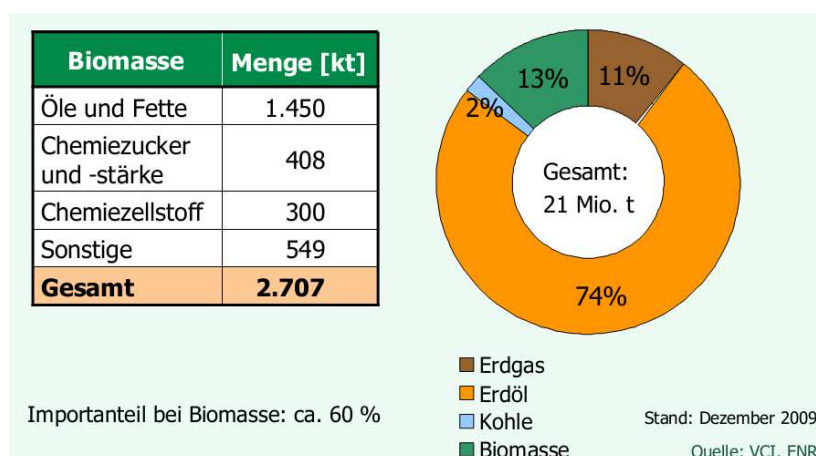


Abbildung 1-1: Rohstoffverbrauch in der chemischen Industrie (2008) ^[6].

Die wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe sind Öle und Fette sowie Kohlenhydrate. Während natürliche Öle bzw. Fette und ihren biobasierte Produkte vorwiegend als Schmierstoffe und zur energetischen Nutzung im Kraftstoffsektor verwendet werden, lassen sich Kohlenhydrate über biotechnische und chemische Verfahren in verschiedenen Plattformchemikalien umwandeln (Abb. 1-2). Ein Beispiel dafür ist Ethanol, welches durch alkoholische Gärung aus Kohlenhydraten – einer der ältesten bekannten chemischen Prozesse - im großen Umfang gewonnen werden kann. Heutzutage wird Bio-Ethanol in weiten Teil der Welt als hochwertiger Bio-Kraftstoff eingesetzt. Neben der energetischen Nutzung kann Bio-Ethanol als C2-Synthesebaustein zum Aufbau neuer Chemikalienstammbäume genutzt werden. Von besonderem Interesse hierbei ist die Gewinnung von Essigsäure aus Ethanol, dessen Herstellver-

fahren bereits bekannt und in Literatur beschrieben sind. Schon im Altertum konnte man durch Fermentation verdünnte Essigsäure aus alkoholhaltigen Produkten herstellen ^[8]. Allerdings ist die Ausbeute an Essigsäure bei dieser Methode gering und die Aufbereitung des Produktgemisches kostenintensiv. Eine Ausbeute an Essigsäure von ca. 90 % kann bei der heterogen katalysierten Oxidation von wässrigen Ethanollösungen an Goldkatalysatoren bei moderaten Temperaturen und Drücken erreicht werden ^[9]. Somit kann über Essigsäure eine Reihe von wichtigen Zwischenprodukten wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Essigsäureester und Ammoniumacetat auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen synthetisiert werden.

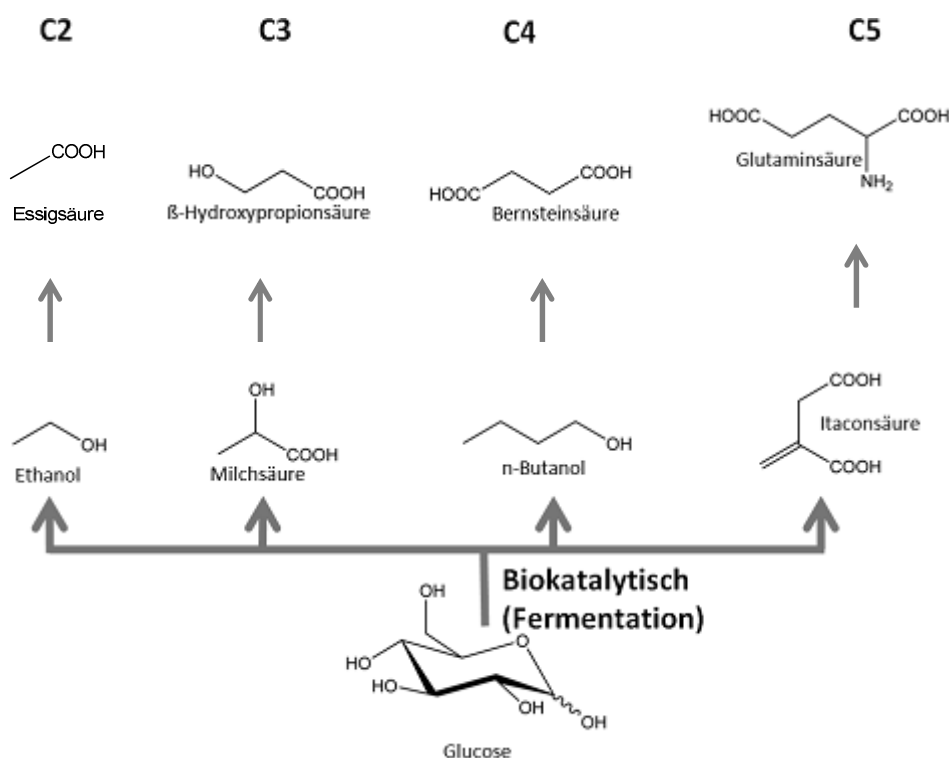


Abbildung 1-2: Beispiel für die biokatalytische Umwandlung von Glucose in Plattformchemikalien ^[10].

Neben den nachwachsenden Rohstoffen wird heutzutage auf dem Gebiet der überkritischen Fluiden als umweltfreundliches Reaktionsmedium intensiv geforscht. Hierbei gewinnt die Verwendung von Wasser als überkritisches Reaktionsmedium aufgrund der hohen Verfügbarkeit und geringen Toxizität an Bedeutung. Gegenüber klassischen Lösungsmitteln unter normalen Reaktionsbedingungen (< 100 °C) hat Wasser im nah- und überkritischem Zustand reaktionstechnische Vorteile. Allein durch Variation von Temperatur und Druck lassen sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Wassers wie die Dichte, die Viskosität, die Dielektrizitätskonstante und das Ionenprodukt einstellen. Somit ist ein aufwendiger Lösungsmittelwechsel bei der Prozessoptimierung, welcher zu Änderungen der Konzeption der gesamten Anlage führen würde, nicht erforderlich. Viele Reaktionen wie z. B. Hydrolysen, Hydratisierungen und Dehydratisierungen, die unter Normalbedingungen sauer katalysiert ablaufen sowie

Oxidationen können in nah- und überkritischem Wasser durch geeignete Wahl von Temperatur und Druck ohne Zusatz von Mineralsäuren durchgeführt werden ^[11–16].

Nitrile sind wichtige Ausgangsstoffe für Polymere und Intermediate der chemischen Industrie. Ein der bedeutendsten Nitrile ist Acetonitril, das im industriellen Maßstab nicht als Hauptprodukt hergestellt wird sondern als Nebenprodukt der Acrylnitrilsynthese (Sohio-Prozess) anfällt. Der Preis und die Verfügbarkeit von Acetonitril sind daher an die Acrylnitril- bzw. Polyacrylnitrilkonjunktur gekoppelt. Im Jahr 2008-2009 war die Produktion von Kunstfasern aufgrund der Wirtschaftskrise stark gedrosselt. Dies führte zu einem Engpass in der Versorgung und einer damit verbundenen überproportionalen Preiserhöhung von Acetonitril (6-8-facher Preis seit Sommer 2008 ^[17]). Zur Gewährleistung einer konstanten Versorgung und Vermeidung der Marktpreisschwankung ist es sinnvoll, eine neue nachhaltige Herstellroute für Acetonitril auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen zu entwickeln. In der Literatur werden alternative Methoden zur Herstellung von Acetonitril aus Essigsäure und Ammoniumacetat beschrieben. Allerdings muss dazu ein Katalysator bzw. ein wasserentziehendes Agens verwendet werden ^[18,19]. Als Folge der Untersuchungen zur Herstellung von Acetonitril aus Acetamid in nah- und überkritischem Wasser ^[20,21] wurde im Rahmen dieser Arbeit ein direkter Syntheseweg von Acetonitril ausgehend von Ammoniumacetat (Essigsäure und Ammoniak) weiter entwickelt, um ein Basis für ein neues Herstellverfahren für Nitrile aufzubauen. Die Umsetzungen wurden ebenfalls in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen durchgeführt. Basierend auf den erhaltenen Ergebnissen wurde die Bildung von anderen Nitrilen aus den Ammoniumsalzen der entsprechenden Carbonsäuren untersucht. Als Ausgangsstoffe wurden hierbei Ammoniumvalerat, -benzoat und -succinat zur Herstellung von Valeronitril (langkettiges, aliphatisches Nitril), Benzonitril (aromatisches Nitril) und Bernsteinsäurenitrilen (Nitrile einer Dicarbonsäure) eingesetzt. Der Fokus der Arbeit ist die Optimierung der Prozessbedingungen hinsichtlich der Bildung von Nitrilen. Daraus sollte für die jeweilige untersuchte Umsetzung die Reaktionskinetik ermittelt und ein Verfahrenskonzept entworfen werden.

Eine Stoffklasse der wirtschaftlich interessanten Folgeprodukte von Nitrilen ist Orthoester. Sie lassen sich durch die Williamson-Synthese oder die zweistufige, salzsauerkatalysierte Pinner-Reaktion gewinnen ^[22,23]. Der Nachteil dieser Methoden liegt vor allem in der stöchiometrischen Bildung von Koppelprodukt (Natrium- bzw. Ammoniumchlorid). Ähnlich wie Wasser ändern sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Methanol stark im nah- und überkritischen Bereich, sodass viele Reaktionen wie die Veresterung von Benzonitril zu Methylbenzoat ^[24] und die orthoselektive Methylierung von Phenol ohne Verwendung eines Katalysators ^[25] erfolgen können. Eine einstufige, unkatalysierte Synthese von Trimethylorthoester aus Nitrilen in nah- und überkritischem Methanol wäre daher möglich. In diesem Zusammenhang wurde in dieser Arbeit die Umsetzung von Acetonitril in nah- und überkritischem Methanol untersucht, um festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen Trimethyl-

orthoacetat gebildet wird. Die Prozessparameter (Temperatur, Druck sowie Verweilzeit) wurden variiert, um das Umsatz-, Selektivitäts- und Ausbeuteverhalten zu optimieren. Die Einflüsse von verschiedenen Zusätzen auf die Bildung von Trimethylorthoacetat wurden ebenfalls untersucht. Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse wurden anschließend die Untersuchungen zur Herstellung von Trimethylorthoformiat ausgehend von Blausäure in nah- und überkritischem Methanol durchgeführt. Aufgrund der hohen Toxizität und der schlechten Handhabung bzw. Transport wird Blausäure in der Regel direkt nach der Produktion weiter verarbeitet. Trimethylorthoformiat wird als Reagenz für die Herstellung von Vitamin B1 und vielen anderen chemischen Verbindungen wie Acetale oder E-Methoxymethacrylat verwendet, die vielseitig weiter als Zwischenprodukte in der organischen Synthese einsetzbar sind. Daher könnte die Bildung von Trimethylorthoformiat aus Blausäure in nah- und überkritischem Methanol ein neues Herstellungsverfahren mit potenziell hoher wirtschaftlicher Perspektive werden und ist für Blausäure-Produzenten wie die *Lonza AG* besonders interessant.

2. Stand des Wissens

Dieser Kapitel besteht aus vier Unterkapiteln. Im ersten Unterkapitel werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften und die Anwendungsbereiche von überkritischem Wasser und Methanol zusammengefasst. In den nächsten zwei Unterkapiteln werden die Eigenschaften, die Verwendungen und die Herstellung der untersuchten Nitril- sowie Orthoesterverbindungen dargestellt. Davon wurden die Beschreibung der Eigenschaften von überkritischem Wasser (Abschnitt 2.1.1.1) und der Herstellung von aliphatischen Nitrilen (Abschnitt 2.2.2.1) von meiner Master-Thesis genommen ^[20]. Schließlich wird kurz auf die relevanten Arbeiten eingegangen.

2.1. Überkritische Fluide

Mit dem Ziel nach neuen, ökologischen und ökonomischen Lösungsmitteln zu finden, steigen seit Ende der achtziger Jahre die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet von überkritischen Fluiden als Reaktionsmedium. Da sich im überkritischen Zustand die Flüssig- und die Gasphase zu einer untrennbaren Phase vermischen, weisen überkritische Fluide sowohl Eigenschaften von Flüssigkeiten als auch von Gasen auf. Allein durch Temperatur- und Druckvariation lassen sich verschiedene physikalische Eigenschaften des Fluids wie die Dichte, die relative Dielektrizitätskonstante, die Viskosität und die Lösungsparameter einstellen ^[26]. Diese Besonderheiten von überkritischen Fluiden bietet eine weitere Möglichkeit zur Prozessoptimierung in der technischen Chemie.

2.1.1. Überkritisches Wasser

2.1.1.1. Physikalische und chemische Eigenschaften

Aufgrund der hohen Verfügbarkeit und geringen Toxizität ist Wasser ein häufig verwendetes, überkritisches Reaktionsmedium. Der kritische Punkt von Wasser liegt bei 22,1 MPa und 374 °C. Bisher wurden die Eigenschaften von überkritischem Wasser bereits in sehr vielen Publikationen beschrieben und diskutiert. Im Folgenden sind diese kurz zusammengefasst:

Um die besonderen Lösungseigenschaften von überkritischem Wasser zu verstehen, muss man die Raumstruktur von Wasser betrachten. Während im gasförmigen Zustand Wasser als Monomer vorliegt, bilden bei Normalbedingungen Wassermoleküle ausgehend von hexagonalem Eis Ih eine dreidimensionale Struktur über Wasserstoffbrücken ^[27]. Mit steigender Temperatur werden die Wasserstoffbrücken hinsichtlich Bindungslänge und -winkel deformiert. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie kann festgestellt werden, dass bei Dichten kleiner als ca. 0,1 g cm⁻³ (bei 400 °C) die Wasserstoffbrücken verschwinden und freie OH-Gruppen vorhanden sind ^[28,29]. Das Wasser liegt unter diesen Bedingungen

als Cluster aus drei bis fünf Molekülen vor ^[30]. In Abb. 2-1 ist die Strukturänderung von Wasser in Korrelation mit der Dichte im Phasendiagramm veranschaulicht.

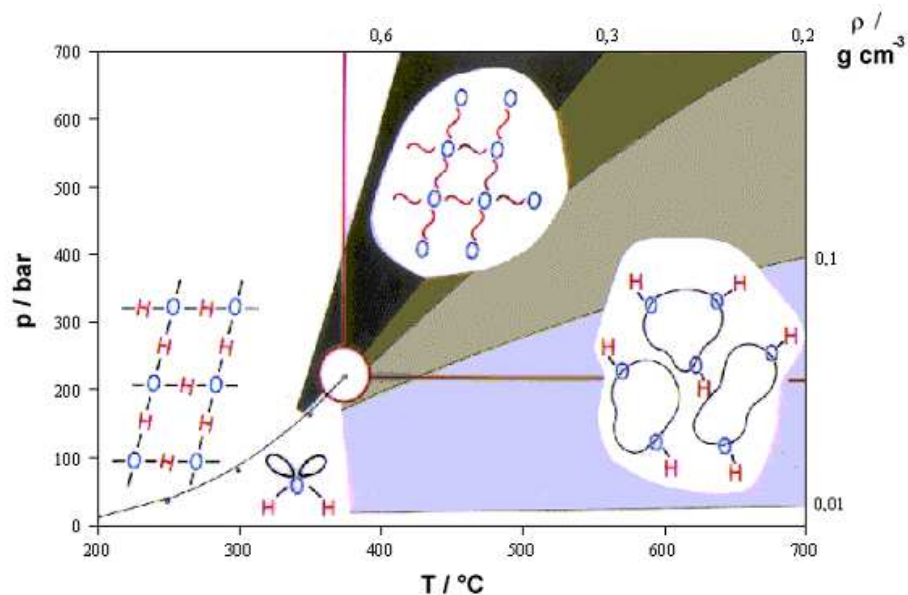


Abbildung 2-1: Strukturänderung von Wasser in Korrelation mit der Dichte im Phasendiagramm ^[15].

Eine physikalische Eigenschaft, die direkt mit der Strukturänderung von Wasser verbunden ist, ist die Dichte. Diese nimmt mit steigendem Druck zu und mit steigender Temperatur ab. In Abbildung 3-7 ist der Verlauf der Dichte von Wasser als Funktion von Temperatur und Druck dargestellt. In der Nähe des kritischen Punktes ändert sich die Dichte von Wasser besonders stark. Bei einem konstanten Druck weist die Kurve bei der kritischen Temperatur einen Wendepunkt auf. Infolgedessen können je nach Bedarf gas- oder flüssigkeitsähnliche Eigenschaften durch geringe Änderung von Temperatur und Druck eingestellt werden.

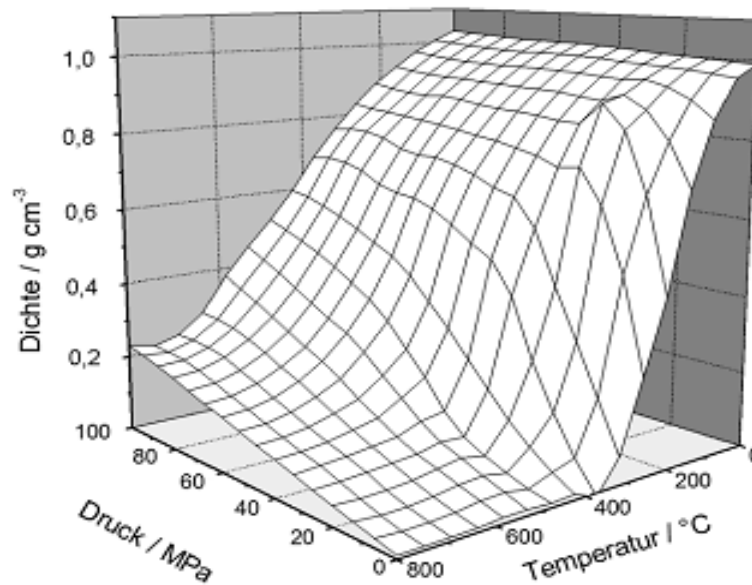


Abbildung 2-2: Dichte von Wasser als Funktion von Temperatur und Druck ^[31].

Durch die Änderung der Dichte werden andere physikalisch-chemische Eigenschaften von Wasser beeinflusst. Ein Beispiel dafür ist die relative Dielektrizitätskonstante, welche ein Maß für die Polarität eines Lösungsmittels ist. Bei Standardbedingungen liegt ϵ_r bei 78,5. Daher ist Wasser ein gutes Lösungsmittel für Salze und polare Substanzen und ein schlechtes für Kohlenwasserstoffverbindungen. Die relative Dielektrizitätskonstante sinkt kontinuierlich mit zunehmender Temperatur ab. Bei 374 °C (kritischer Temperatur) beträgt ϵ_r ca. 10. Dieser Wert liegt im Bereich von Dichlorethan, was auf einen Wechsel vom polaren zum unpolaren Lösungsmittel hindeutet. Wird die Temperatur weiter erhöht, erreicht die relative Dielektrizitätskonstante von Wasser den Bereich von unpolaren organischen Lösungsmitteln. Überkritisches Wasser ist daher ein gutes Lösungsmittel für organische bzw. unpolare Substanzen (Abb. 2-3).

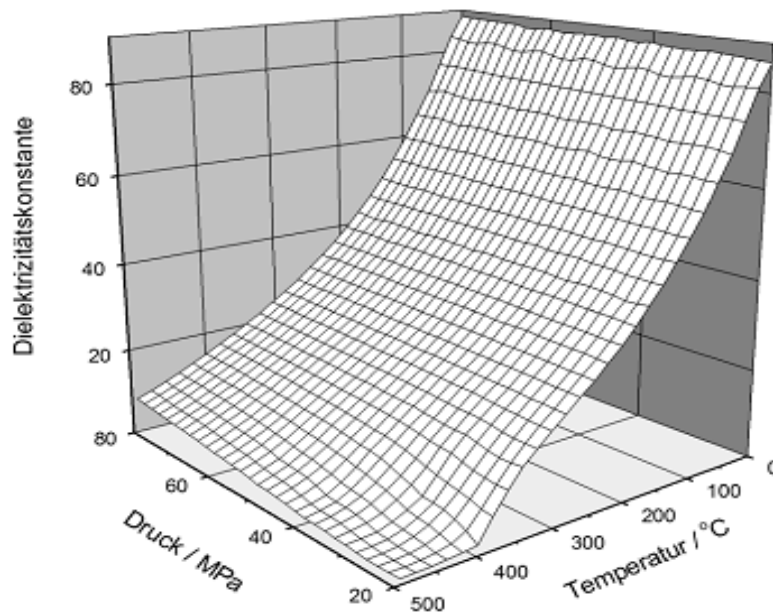


Abbildung 2-3: Dielektrizitätskonstante von Wasser als Funktion von Temperatur und Druck ^[32].

Eine weitere Eigenschaft, die durch Variation des Druckes eingestellt werden kann, ist die Dissoziationskonstante K_w , welche das Gleichgewicht der Dissoziation von Wasser beschreibt. Je größer K_w ist, desto mehrere Wassermoleküle dissoziieren, d. h. mehrere Hydroxid- und Hydroniumionen liegen vor. Bei Standardbedingungen beträgt K_w 10^{-14} bzw. $pK_w = 14$. Bei konstantem Druck nimmt die Dissoziationskonstante von Wasser zuerst mit steigender Temperatur zu und somit der pK_w -Wert ab (Abb. 2-4). In der Nähe der kritischen Temperatur ist K_w um ca. drei Größenordnungen größer als bei Standardbedingungen. Das Wasser verhält sich hierbei wie eine Säure bzw. Base und ist daher ein effektives Medium für säure/basekatalysierte Reaktionen. Ab einer Temperatur von ca. 300 °C fällt K_w sprunghaft ab. Bei Dichten kleiner als ca. $0,1 \text{ g cm}^{-3}$ nimmt die Dissoziationskonstante von Wasser Werte an, die bis zu zehn Größenordnungen kleiner sind als bei Standardbedingungen ^[33]. Der pK_w -Wert steigt dementsprechend in diesem Bereich an. Bei isothermer Druckzunahme sinkt der pK_w -Wert von Wasser jedoch ab.

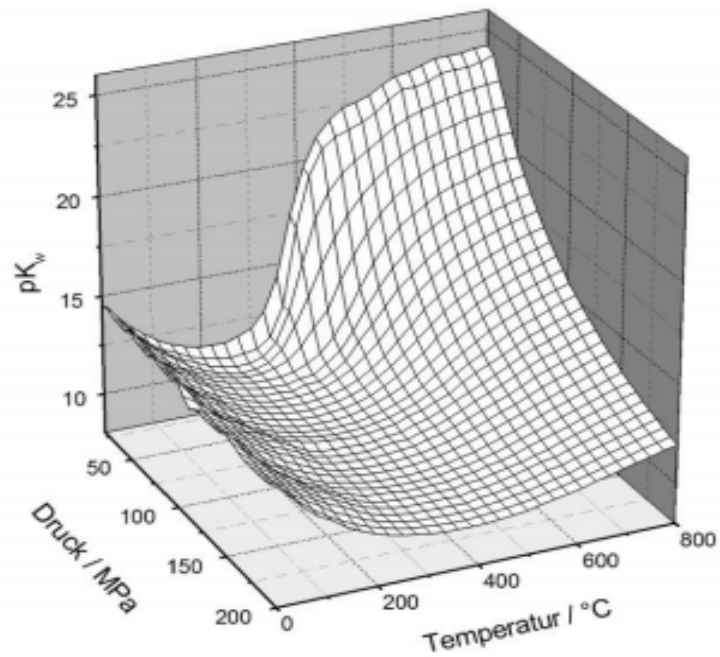


Abbildung 2-4: pK_w -Wert von Wasser als Funktion von Temperatur und Druck ^[34].

Als letzte physikalisch-chemische Eigenschaft wird die dynamische Viskosität η betrachtet, welche einen großen Einfluss auf das Strömungsverhalten hat. Abb. 2-5 zeigt den Verlauf der dynamischen Viskosität von Wasser als Funktion von Temperatur und Druck.

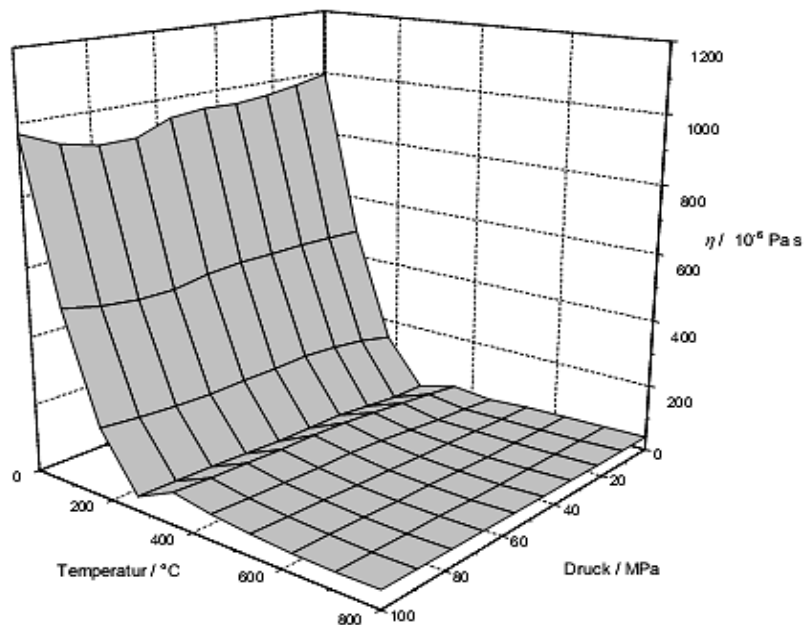


Abbildung 2-5: Dynamische Viskosität von Wasser als Funktion von Temperatur und Druck ^[35,36].

Bei konstantem Druck nimmt η mit steigender Temperatur stark ab. Im überkritischen Bereich liegt η in der Größenordnung der Werte von Gasen und bleibt nahezu konstant.

2.1.1.2. Anwendungsbereiche

Das Interesse an überkritischem Wasser als Reaktionsmedium lag in erster Linie im Bereich Abfallentsorgung bzw. Abwasserreinigung. Durch überkritische Nassoxydation können biologisch schwer abbaubare Stoffe in weniger toxische und leichter abbaubare Substanzen umgewandelt werden ^[37]. Gegenüber der klassischen Nassoxydation hat dieses Verfahren den Vorteil, dass die Umsetzungen in einer homogenen Phase mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ablaufen. Infolge der guten Löslichkeit von organischen Substanzen sowie Gasen wie Sauerstoff in überkritischem Wasser (Abschnitt 2.1.1.1) entfallen hierbei die durch Phasengrenzen verursachten Stofftransportlimitierungen. Außerdem wird unter überkritischen Bedingungen der radikalische Reaktionsmechanismus begünstigt. Daher wird jeder Elementarschritt zusätzlich durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Weiterhin ist überkritisches Wasser ein geeignetes Reaktionsmedium für die Partialoxydation z. B. von Methan, Cyclohexan, i-Buten, Benzol und m-Xylol ^[12,15,38], da die polaren Zwischenprodukte stabilisiert und vor der Weiteroxydation geschützt werden.

Neben der Verwendung als Reaktionsmedium kann Wasser die Rolle eines Reaktants und eines Säure/Base-Katalysators spielen. Im nahkritischen Bereich besitzt Wasser eine hohe Dissoziationskonstante. Dadurch können polare Übergangszustände besser stabilisiert werden, sodass der ionische Reaktionsmechanismus dominiert. Unter diesen Bedingungen verhält sich Wasser wie eine Säure bzw. Base. Viele sauer- und basenkatalysierte Reaktionen können daher ohne Säure/Base-Zusatz ablaufen. Eine Reihe von Untersuchungen der Hydrolysen von Ethern ^[39], Estern ^[40], Amiden sowie Nitrilen wurde publiziert ^[38,41–45]. Es konnte gezeigt werden, dass Hydrolysen selektiv zu den Hydrolyseprodukten verlaufen, wobei Wasser selbst als Nukleophil nach einem S_N2 -Mechanismus reagiert ^[46]. Die nichtkatalysierte Hydrolyse in nah- und überkritischem Wasser findet auch Anwendungen bei der Rückgewinnung von Monomeren aus Kunststoffabfällen ^[47] und der Depolymerisierung von Biomasse ^[48]. Auch die Dehydratisierung von Alkoholen und Polyolen können in nah- und überkritischem Wasser erfolgen ^[13,49,50].

2.1.1.3. Ammoniak/Säure-Mischungen in nah- und überkritischem Wasser

Da im Rahmen dieser Arbeit die Umsetzungen der Ammoniumsalzen von Carbonsäuren bzw. der Ammoniak/Carbonsäure-Mischungen untersucht wurden, soll das Verhalten von Ammoniak und Säuren sowie ihren Mischungen in nah- und überkritischem Wasser betrachtet werden.

Die Dissoziation von Ionenpaaren wird durch die Fähigkeit des Wassers, die gebildeten ionischen Spezies zu solvatisieren, bestimmt. Dafür verantwortlich ist die Dielektrizitätskonstante des Wassers. Bei isobarem Temperaturanstieg und somit Dichteabfall nimmt die Dielektrizitätskonstante und somit auch die Solvatbildung um eine ionische Spezies ab. Anhand des von *Marshall* aufgestellten „Dichte“-Modells, welches zur generellen Darstellung von Dissoziationskonstanten in Abhängigkeit der Dichte des Wassers bei hohen Temperaturen und Drücken benutzt wird, konnten *Mesmer et al.* die Dissoziationskonstante von Ammoniak und Salzsäure in Wasser bei einer Temperatur und einem Druck von bis zu 1000 °C und 200 MPa berechnen ^[51]. Bei einem konstanten Druck zeigt sowohl Ammoniak als auch Salzsäure eine Abnahme der Dissoziationskonstante mit steigender Temperatur, besonders über 350 °C (Abb. 2-6 und 2-7). Treibende Kraft für diese Abnahme ist der Einfluss der Lösemitteleigenschaften auf die Gibbs-Energie der Solvatbildung und die Änderungen der Entropie. Hierbei sind Protonen aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte stärker von der verminderten Dielektrizitätskonstante betroffen als größere Kationen mit gleicher Ladung ^[52].

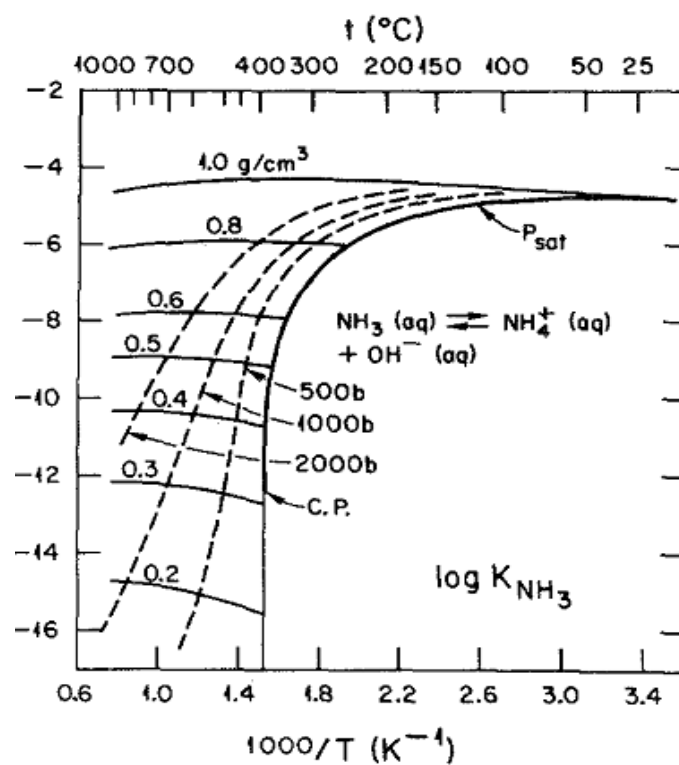


Abbildung 2-6: Auftragung des dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstante von Ammoniak in Wasser gegen die Temperatur in Abhängigkeit des Druckes bzw. der Dichte ^[51].

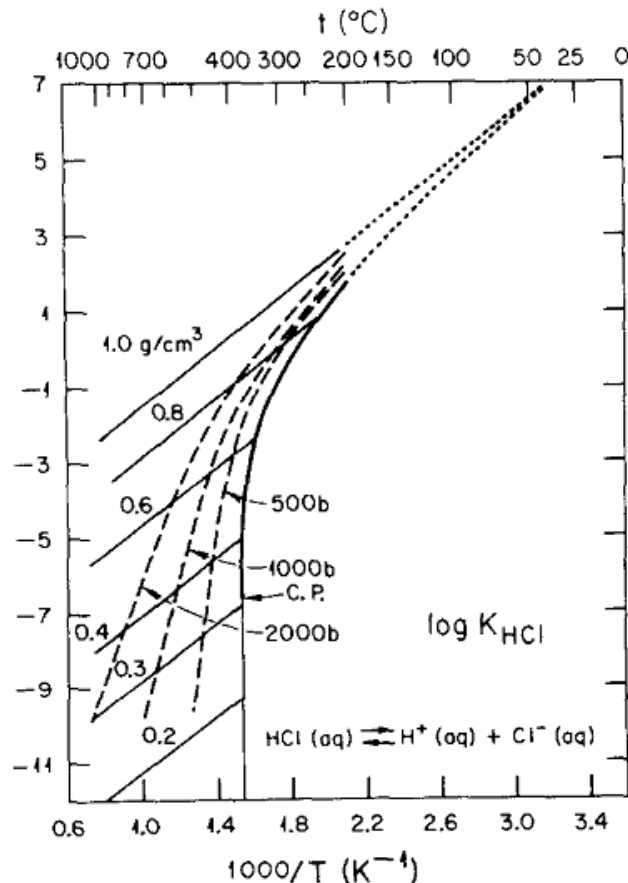


Abbildung 2-7: Auftragung des dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstante von Salzsäure in Wasser gegen die Temperatur in Abhängigkeit des Druckes bzw. der Dichte ^[51].

Xiang *et al.* untersuchten den *pH*-Wert von wässriger Schwefelsäurelösung und Ammoniak/Schwefelsäure-Mischung im Bereich von 200 bis 400 °C und 24,1 bis 41,3 MPa durch UV-VIS-spektroskopische Messungen und Verwendung eines optischen Indikators ^[53]. Auch hier wird ab einer Temperatur von 350 °C ein drastischer Abfall der ersten Dissoziationskonstante von Schwefelsäure mit steigender Temperatur infolge der Abnahme der Dichte und der Solvatisierung von Bisulfat- und Hydroniumion beobachtet (Abb. 2-8). Ein anderer Grund für dieses Verhalten liegt in der exothermen Dissoziation starker Säuren, was eine drastisch verminderte Dissoziation von starken Säuren bei hohen Temperaturen und der Verlust der Brönsted Acidität zur Folge hat. Während der pK_s -Wert der ersten Dissoziationskonstante von Schwefelsäure bei Standardbedingungen etwa -3 beträgt, liegt dieser Wert bei 380 °C und 24,1 MPa ($\rho = 0,399 \text{ g mL}^{-1}$; $\lg \rho = -0,4$) bei ca. 5. Somit ist die Dissoziationskonstante um 8 Größenordnungen kleiner als bei Standardbedingungen.

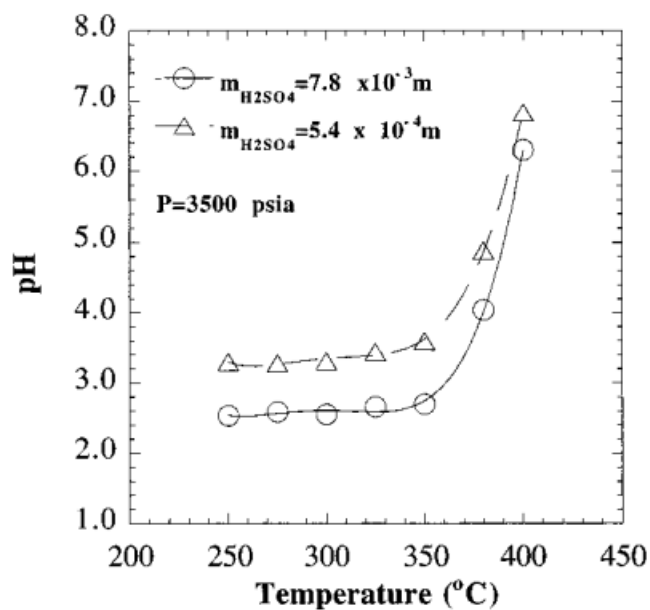


Abbildung 2-8: Auftragung des pH -Wertes von Schwefelsäurelösung in Abhängigkeit von Temperatur bei einem Druck von 24 MPa ^[53].

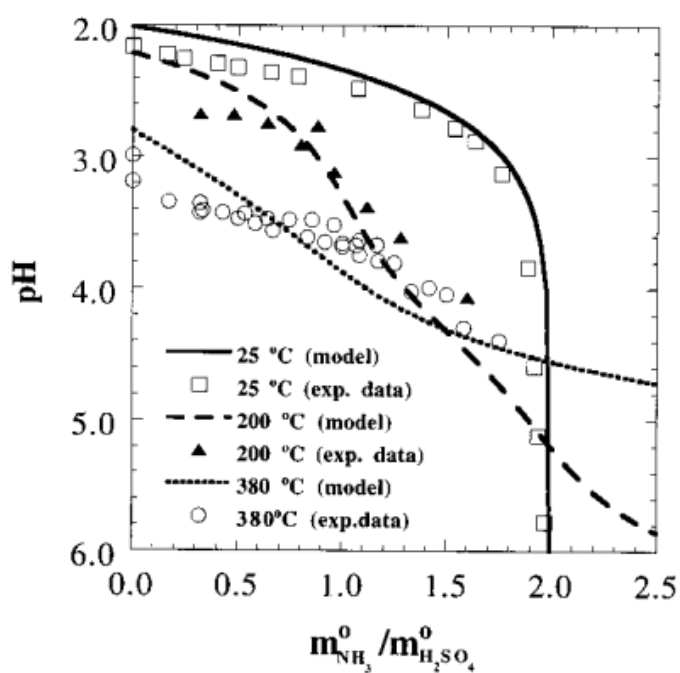


Abbildung 2-9: Auftragung der gemessenen und berechneten pH -Werte gegen den Quotienten der Anfangsmolalitäten von Ammoniak und Schwefelsäure in Abhängigkeit der Temperatur ^[53].

Durch die Titration von Schwefelsäure mit Ammoniak wird bei 380 °C und 34,5 MPa eine Titrationskurve einer schwachen Säure und einer schwachen Base erhalten (Abb. 2-9), während bei Standardbedingungen ein typischer Verlauf einer starken zweiprotonigen Säure mit einer starken Base zu be-

obachten ist. Dieses Verhalten lässt sich durch die Abnahme der Säurestärke von Schwefelsäure und des Anstiegs der von Ammoniumion mit steigender Temperatur begründen, so dass bei 380 °C beide K -Werte in etwa gleich groß sind ($\lg K(\text{H}_2\text{SO}_4) = -3,97$; $\lg K(\text{NH}_4^+) = -4,37$ bei 380 °C; 34,5 MPa). Infolgedessen kann unter diesen Bedingungen das $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_4^+\text{-HSO}_4^-$ -System wie ein Puffer zur Einstellung des pH -Wertes im Bereich von $3,5 \pm 0,25$ verwendet werden.

Die zweite Dissoziationskonstante von Schwefelsäure wurde von *Oscarson et al.* bei verschiedenen Temperaturen und Ionenstärken untersucht ^[54]. Dieser lag im nahkritischen Bereich in der Größenordnung von 10^{-7} und war somit deutlich niedriger als die erste Dissoziationskonstante. Anhand der Messergebnisse konnte eine empirische Gleichung zur Extrapolation der Dissoziationskonstante bis 320 °C aufgestellt werden.

Die Dissoziationskonstante von Essigsäure in wässrigen Lösungen ließ sich mit Hilfe der elektrochemischen ^[55], potentiometrischen ^[56], kalorimetrischen ^[57] und konduktometrischen ^[58] Methoden bei Temperaturen bis 350 °C ermitteln. In Abb. 2-10 sind die erhaltenen Messwerte dieser Methoden bei nahkritischen Bedingungen miteinander verglichen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der berechneten Ergebnisse mit allen Messdaten.

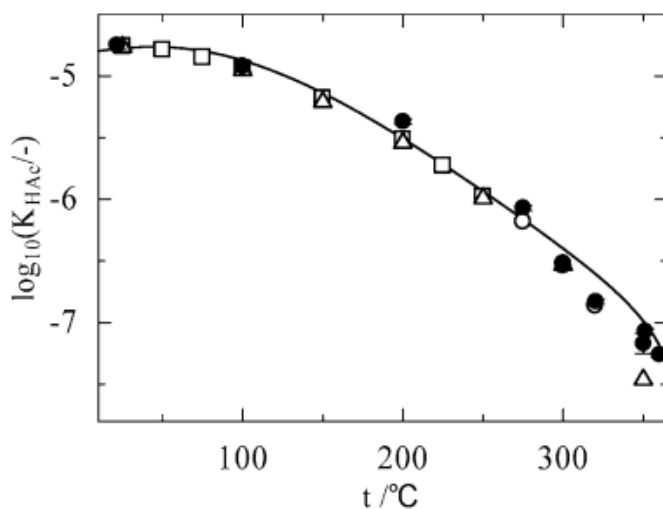


Abbildung 2-10: Dekadischer Logarithmus der Dissoziationskonstante von Essigsäure bei nahkritischen Temperaturen und 23 MPa (● *Sue et al.* ^[55]) bzw. bei Sättigungsdruck (□ *Mesmer et al.* ^[56], ○ *Oscarson et al.* ^[57], △ *Fisher und Barnes et al.* ^[58]). Die durchgezogene Linie repräsentiert die nach einem empirischen Modell berechneten Ergebnisse ^[55].

Sue et al. konnten die Dissoziationskonstante von Essigsäure bei Temperaturen bis zu 400 °C messen ^[55]. Ähnlich wie Ammoniak und die oben beschriebenen Säuren ist eine kontinuierliche Abnahme der Dissoziationskonstante von Essigsäure mit steigender Temperatur bei einem konstanten Druck im sowohl nah- als auch überkritischen Bereich zu erkennen (Abb. 2-10 und 2-11).

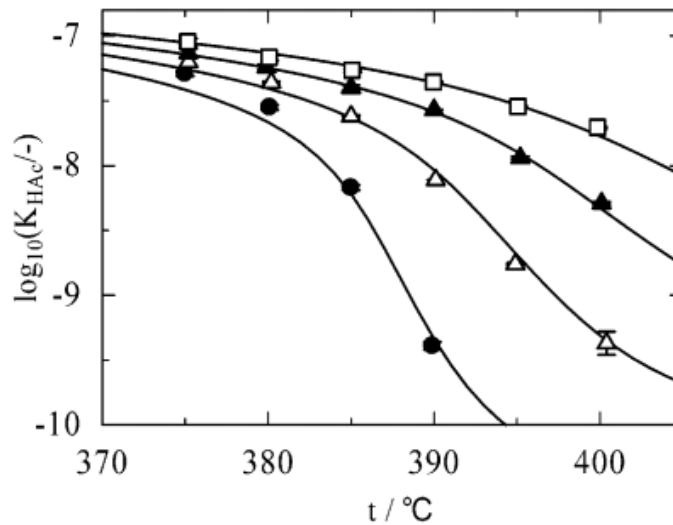


Abbildung 2-11: Auftragung des dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstante von Essigsäure bei überkritischen Bedingungen als Funktion von Temperatur und Druck (● 26 MPa, △ 28 MPa, ▲ 30 MPa, und □ 32 MPa). Die durchgezogene Linie repräsentiert die nach einem empirischen Modell berechneten Ergebnisse ^[55].

2.1.2. Überkritisches Methanol

2.1.2.1. Physikalische und chemische Eigenschaften

Methanol besitzt eine kritische Temperatur von 239,5 °C und einem kritischem Druck von 8,1 MPa ^[59]. Ähnlich wie Wasser ändern sich die Struktur und somit auch die physikalischen Eigenschaften von Methanol in der Nähe des kritischen Punktes besonders stark.

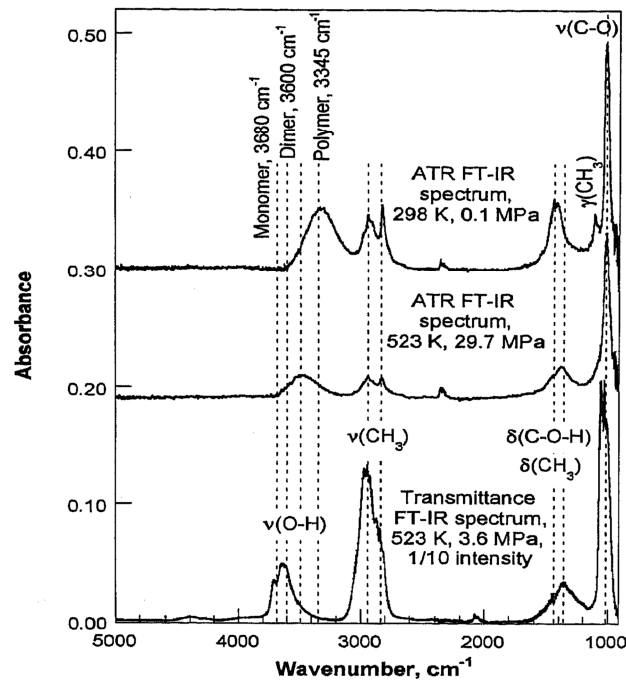


Abbildung 2-12: ATR-FT-IR-Spektren von Methanol bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken ^[60].

Anhand der ATR-FT-IR Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die bei den Standardbedingungen vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen von Methanol im überkritischen Bereich verschwinden, wobei sich die OH-Streckschwingung von Polymerstruktur hin zu der von Di- und Monomeren verschiebt (Abb. 2-12) ^[60].

Die Dichte von überkritischem Methanol kann dabei durch Änderung des Drucks bzw. der Temperatur stark variiert werden. Abb. 2-13 stellt die Dichte von Methanol als Funktion von Temperatur und Druck dar.

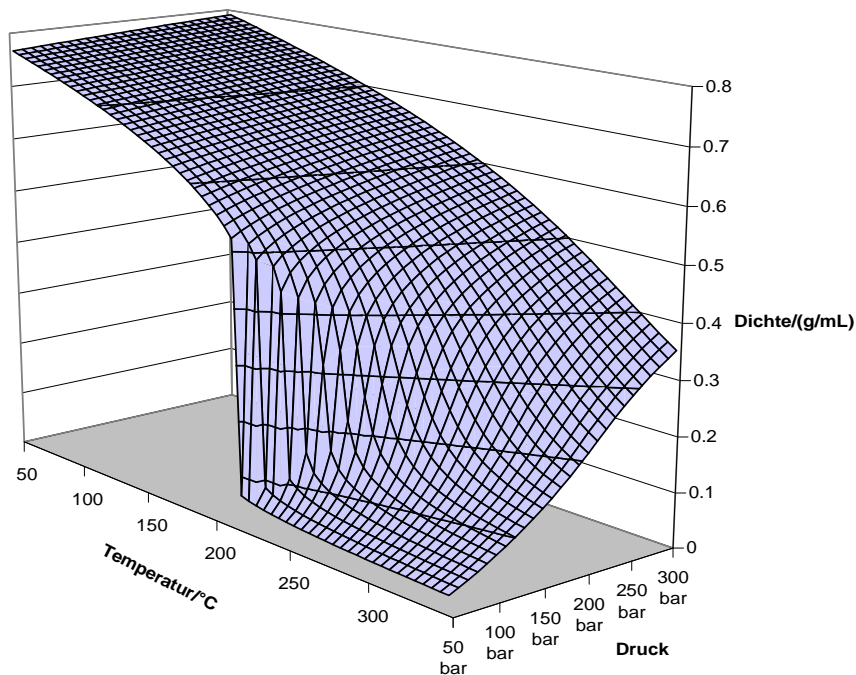


Abbildung 2-13: Dichte von Methanol als Funktion von Temperatur und Druck ^[61].

Betrachtet man die Lösung auf mikroskopischer Ebene, handelt es sich bei überkritischem Methanol um eine heterogene Mischung aus verschiedenen großen Lösungsmittelaggregaten. Die lokale Dichte innerhalb dieser Aggregate unterscheiden sich zum Teil erheblich von der mittleren Dichte der Lösung ^[62].

Die Abnahme der Wasserstoffbrückenbindungen und der Dichte führt zu einer Abnahme der Polarität und damit der Dielektrizitätskonstante der Lösung (Tab. 2-1) ^[63]. Aus diesem Grund lösen sich ionische Spezies in überkritischem Methanol schlecht und Reaktionen mit ionischem Mechanismus werden hierbei verhindert.

Tabelle 2-1: Relative Dielektrizitätskonstante von Methanol bei verschiedenen Temperaturen und Drücken ^[63].

ϵ_r	$T / ^\circ\text{C}$	p / MPa
32,63	25	0,1
12,00	182,85	5,0
9,55	217,85	20,0
7,15	251,85	20,0

Auch die Viskosität von Methanol nimmt zusammen mit der Dichte ab. Dadurch werden Diffusionsprozesse begünstigt und diffusionskontrollierte Reaktionen können beschleunigt werden ^[62].

2.1.2.2. Anwendungsbereiche

Die Lösemitteleigenschaften von überkritischem Methanol sind ähnlich denen von überkritischem Wasser, während die kritischen Daten unterhalb denen des Wassers liegen. Somit eignet sich überkritisches Methanol sowohl für organische Synthesen als auch für Zersetzungsreaktionen. Zu organischen Synthesen zählen Alkylierungs- und Veresterungsreaktionen, wobei Methanol sowohl als Lösemittel als auch als Reaktand fungiert ^[24,25,64]. Die Zersetzungsreaktionen laufen in überkritischem Methanol selektiv ab. Im Bereich des Recycling von Polymerstoffen erfolgt die Depolymerisierung durch die Methanolyse in überkritischen Methanol zu den Monomereinheiten und nicht zu den Totalzersetzungsprodukten CO_2 und Wasser ^[65]. Alle diese Reaktionen laufen unkatalysiert ab.

2.2. Nitrile

2.2.1. Eigenschaften und Verwendung von Nitrilen

Nitrile (R-CN) sind wichtige Zwischenprodukte der organischen Chemie. Außerdem werden sie als Monomere in der Kunststoffherstellung oder als Ausgangsstoffe für die Synthese von Arzneimitteln und Pestiziden verwendet. Nitrile haben ein großes Dipolmoment und besitzen daher hohe Siedepunkte. Die meisten niedermolekularen aliphatischen Nitrile (bis zu $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CN}$) sind bei Raumtemperatur flüssig, während aromatische und „aralipha“-tische Nitrile nicht nur als Flüssigkeiten sondern auch als kristalline Feststoffe vorliegen. Die Löslichkeit von Nitrilverbindungen ist ebenfalls unterschiedlich. Einfache Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Glycolnitril und Malonitril lösen sich gut in Wasser. Dagegen sind Nitrile höherer Molmassen und aromatische sowie „aralipha“-tische Nitrile wasserschwerlöslich ^[66]. Im Folgenden werden die physikalischen Eigenschaften und die Verwendungen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nitrilen (Acetonitril, Valeronitril, Benzonitril und Bernsteinsäurenitrile) näher beschrieben.

2.2.1.1. Acetonitril

Acetonitril (CH_3CN) ist eine farblose, leichtentzündliche Flüssigkeit mit aromatischem Geruch. Die Molmasse von Acetonitril beträgt $41,05 \text{ g mol}^{-1}$. Es besitzt einen Gefrierpunkt von -45°C und siedet bei einer Temperatur von $81,6^\circ\text{C}$. In Wasser löst sich Acetonitril vollständig und bildet ein azeotropes Gemisch mit ca. 70 % Acetonitril zu 30 % Wasser (Stoffmengenanteil) bzw. 83,7 % zu 16,3 % (Massenanteil), welches einen Siedepunkt von $76,5^\circ\text{C}$ aufweist. Acetonitril ist mit Ethanol und vielen organischen Lösungsmitteln mischbar, aber in vielen gesättigten Kohlenwasserstoffen unlöslich. Es hat ein großes Dipolmoment von 3,84 D und eine hohe Dielektrizitätskonstante von 38,8 (bei 20°C) ^[66,67].

Acetonitril findet Verwendungen sowohl in der technischen Chemie als auch in den organischen Synthesen. Als Lösungsmittel wird es hauptsächlich zur Extraktion von 1,3-Butadien und bei der Synthese von Antibiotika genutzt. Hochreines Acetonitril wird in der HPLC verwendet. Ein großer Acetonitrilverbrauch in der organischen Synthese geht in die Produktion von Malonitril. Außerdem wird Acetonitril bei der Synthese von Trimethylorthoacetat und Acetamidinhydrochlorid eingesetzt ^[66].

2.2.1.2. Valeronitril

Valeronitril ($\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$) liegt als eine farblose, nach Mandeln riechende Flüssigkeit vor, die eine Molmasse von $83,13 \text{ g mol}^{-1}$ besitzt. Valeronitril siedet bei 141°C und weist einen Gefrierpunkt von -96°C auf. Die Löslichkeit von Valeronitril in Wasser ist gering (10 g L^{-1}). In organischen Lösemitteln löst sich es jedoch gut ^[68].

2.2.1.3. Benzonitril

Benzonitril ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) ist eine farblose, brennbare Flüssigkeit, die bittermandelartig riecht. Es besitzt einen Schmelzpunkt von -13°C und einen Siedepunkt von 191°C . Die Molmasse von Benzonitril beträgt $103,12 \text{ g mol}^{-1}$. Bei 20°C weist Benzonitril eine geringe Löslichkeit in Wasser von 10 g L^{-1} auf ^[68]. Benzonitril wird als chemischer Ausgangsstoff für Synthesen (z. B. Synthese von Benzylamin und Benzoesäure ^[69]) oder auch sehr selten als Lösungsmittel eingesetzt.

2.2.1.4. Bernsteinsäurenitrile

3-Cyanopropionsäure ($\text{HO}_2\text{CC}_2\text{H}_4\text{CN}$) ist das Mononitril der Bernsteinsäure. Es hat eine Molmasse von $99,09 \text{ g mol}^{-1}$ und liegt als weißes, leicht nach Essigsäure riechendes Pulver vor. Der Siedepunkt liegt zwischen 113 und 115°C ^[70] und der Schmelzpunkt zwischen $49,5$ und 51°C ^[71].

Bernsteinsäuredinitril ($\text{NCC}_2\text{H}_4\text{CN}$) hat eine Molmasse von $80,09 \text{ g mol}^{-1}$. Der Schmelzpunkt liegt in einem Temperaturbereich von 52 bis 57°C . Bei 20°C weist Bernsteinsäuredinitril eine Wasserlöslichkeit von 128 g L^{-1} auf ^[72].

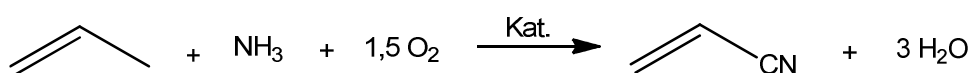
2.2.2. Herstellung von Nitrilen

2.2.2.1. Aliphatische Nitrile

Aliphatische Nitrile lassen sich häufig mittels folgender Synthesewege herstellen ^[66]:

- Reaktion von stickstofffreien Precursors wie Alkanen, Olefinen, Alkoholen, Aldehyden oder Säuren mit Ammoniak.
- Bildung der Nitrilgruppe aus stickstoffhaltigen Precursors wie Aminen und Amiden.
- Addition von Cyanwasserstoff an Doppelbindungen oder Carbonylverbindungen sowie Substitution von Wasserstoff oder Halogenen durch Cyanidion.
- Reaktion des aktivierten Kohlenstoffs des nitrilhaltigen Precursors.

Zum ersten Syntheseweg zählt das Sohio-Verfahren, welches das industriell wichtigste Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril aus Propen (Schema 2-1) und Methacrylnitril aus Isobuten ist. Es handelt sich dabei um die Ammoxidation, bei der ein Olefin mit Ammoniak in Gegenwart von Sauerstoff und einem Oxidationskatalysator in der Gasphase reagiert. Der Katalysator besteht aus Vanadium- oder Molybdän-Oxid.

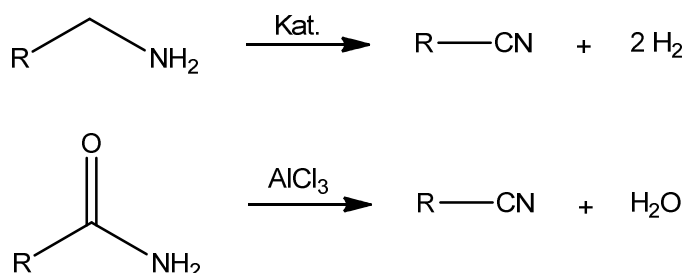


Schema 2-1: Reaktionsgleichung der Ammoxidation von Propen zu Acrylnitril.

Bei der Herstellung von Acrylnitril fällt Acetonitril in relativ geringen Mengen als Nebenprodukt an. Pro 1000 kg Acrylnitril entstehen nur 30 bis 40 kg Acetonitril. Trotzdem ist dieser Syntheseweg bisher die wichtigste industrielle Herstellroute von Acetonitril. Als Edukt kann Propan sowie Acrolein an Stelle des Propens eingesetzt werden. Dementsprechend lässt sich Cyanwasserstoff aus Methan, Ammoniak und Sauerstoff synthetisieren (Andrussow-Verfahren).

Der zweite Syntheseweg zur Nitrilherstellung ist die Bildung von Nitrilgruppe aus Aminen und Amiden. Amine werden zuerst aus entsprechenden Alkoholen und Ammoniak gebildet und anschließend

katalytisch zu Nitrilen dehydriert, während Amide in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Thionylchlorid dehydratisiert werden.

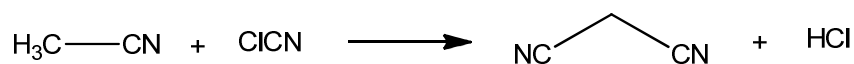


Schema 2-2: Reaktionsgleichungen der Herstellung von Nitrilen aus Aminen oder Amiden.

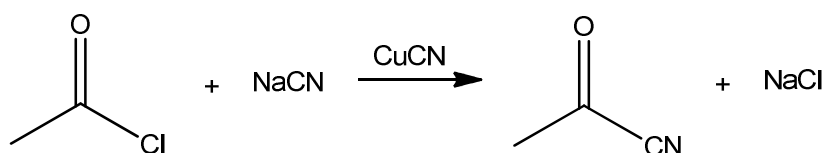
Viele Publikationen diskutierten über die Herstellung von Acetonitril aus Acetamid, Essigsäure oder Ammoniumacetat. Bei allen diesen Untersuchungen wird ein Dehydratisierungskatalysator bzw. ein wasserentziehendes Mittel benötigt. Beispiele hierfür sind die Dehydratisierung von Acetamid bei 350 °C über HZSM-5 Zeolithe ^[19], die katalytische Synthese von Acetonitril bei 360-390 °C mit einem hohen Ammoniak/Essigsäure-Verhältnis in Gegenwart eines Phosphorsäure promotierten γ -Aluminiumkatalysators ^[73] und die Herstellung von Acetonitril durch Erhitzen eines Gemisches aus Ammoniumacetat, Pyridin und Phosphoroxychlorid ^[74].

Eine weitere Möglichkeit zur Nitrilherstellung ist die direkte Reaktion von Cyanwasserstoff mit Doppelbindungen oder Carbonylverbindungen. Ein typisches Beispiel dafür ist die industrielle Herstellung von Adiponitril aus Butadien, wobei Cyanwasserstoff an den Doppelbindungen des Butadienmoleküls addiert wird.

Nitrile können durch die Substitution von Wasserstoff oder Halogen durch Cyanidionen ebenfalls gewonnen werden. Die wichtigen industriellen Prozesse, die nach dieser Methode durchgeführt werden, sind die Herstellung von Malodinitril aus Acetonitril und Cyanchlorid bei einer Temperatur über 700 °C (Schema 2-3) und die Herstellung von Acylcyanid in Gegenwart von Kupfer(I)-cyanid (Schema 2-4).



Schema 2-3: Reaktionsgleichung der Herstellung von Malodinitril aus Acetonitril und Cyanchlorid.

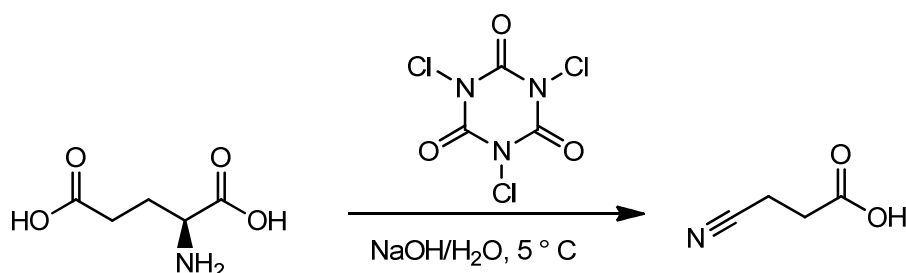


Schema 2-4: Reaktionsgleichung der Herstellung von Acetylcyanid aus Acetylchlorid und Natriumcyanid.

3-Cyanopropionsäure wird meist durch enzymatische Reaktion aus Bernsteinsäuredinitril ^[75] oder durch oxidative Decarboxylierung von L-Glutaminsäure ^[76] mit sehr hohen Ausbeuten (> 90 %) gewonnen.

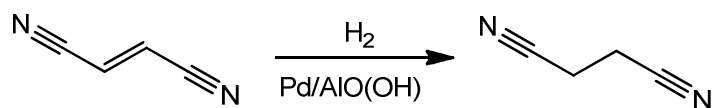


Schema 2-5: Enzymatische Synthese von 3-Cyanopropionsäure.



Schema 2-6: Oxidative Decarboxylierung von L-Glutaminsäure zur Herstellung von 3-Cyanopropionsäure.

Die Synthese von Bernsteinsäuredinitril kann durch die Hydrierung von Fumarsäuredinitril mittels eines Palladiumkatalysators erfolgen. Hierbei zeigt Pd/AlO(OH) mit einer maximalen Ausbeute an Bernsteinsäuredinitril von 96 % im Vergleich zu herkömmlichen Katalysatoren, wie zum Beispiel Pd/C oder Pd/Al₂O₃ bessere Resultate ^[77].

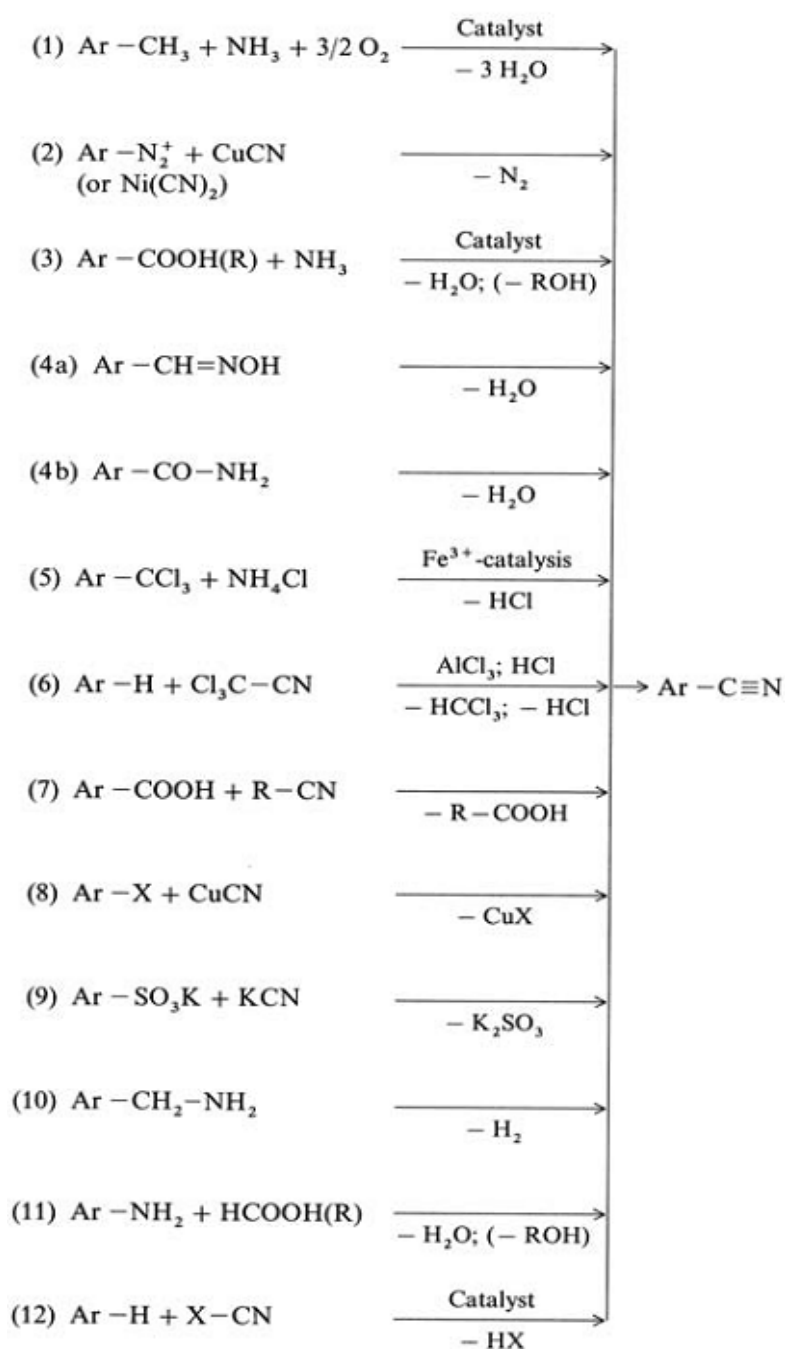


Schema 2-7: Reaktionsschema zur Bildung von Bernsteinsäuredinitril aus Fumarsäuredinitril.

2.2.2.2. Aromatische und „aralipha“-tische Nitrile

Generell können „aralipha“-tische Nitrile nach den gleichen Methoden wie aliphatische Nitrile synthetisiert werden. Industriell lassen sich die wichtigsten Cyanoaromaten wie Benzonitril, 2- und 4-Chlorbenzonitril, Phthalonitril und Toluonitril durch Ammoxidation der entsprechenden Methyларoma-

ten gewinnen (Schema 2-8, Syntheseweg 1). Weitere neue Herstellverfahren von aromatischen Nitrilen wurden bereits präsentiert. Hierzu zählen beispielsweise die sauerkatalysierte Umsetzung von aromatischen Carbonsäuren bzw. -estern mit Ammoniak in der Gasphase bei hohen Temperaturen (Schema 2-8, Syntheseweg 3), die Dehydratisierung von aromatischen Aldoximen (Schema 2-8, Syntheseweg 4a) und die Houben-Fischer-Methode (Schema 2-8, Syntheseweg 6), wobei eine aromatische Verbindung mit Trichloracetonitril im Gegenwart von Salzsäure und Aluminiumchlorid reagiert ^[66]. In Schema 2-8 sind die wichtigsten Synthesewege von aromatischen Nitrilen dargestellt.



Schema 2-8: Synthesewege zu aromatischen Nitrilen ^[66].

2.3. Orthoester

2.3.1. Eigenschaften und Verwendung von Orthoestern

Orthoester ($R-(OR')_3$) werden in der organischen Chemie als Schutzgruppe für Carbonsäure und Zwischenprodukte zur Synthese anderer chemischen Verbindungen eingesetzt. Sie lösen sich in Ether, Alkohol und Benzol. In Wasser, besonders unter sauren Bedingungen werden sie hydrolysiert. Im Rahmen dieser Arbeit wird mit Trimethylorthoformiat und Trimethylorthoacetat beschäftigt.

2.3.1.1. Trimethylorthoformiat

Trimethylorthoformiat ($HC(OCH_3)_3$) ist eine farblose, leichtentzündliche, flüchtige Flüssigkeit mit stechendem Geruch. Es besitzt eine Molmasse von $106,12 \text{ g mol}^{-1}$ und siedet bei 104°C ^[68]. Trimethylorthoformiat wird in großem Maßstab zur Herstellung von Vitamin B1 und anderer chemischen Verbindungen wie Ketale, Acetale oder E-Methoxymethacrylat verwendet.

2.3.1.2. Trimethylorthoacetat

Trimethylorthoacetat ($CH_3C(OCH_3)_3$) ist eine farblose und entzündliche Flüssigkeit mit einer Molmasse von $120,14 \text{ g mol}^{-1}$. Der Siedepunkt von Trimethylorthoacetat liegt bei 108°C ^[78]. In der organischen Chemie findet es als Reagenz Verwendung.

2.3.2. Herstellung von Orthoestern

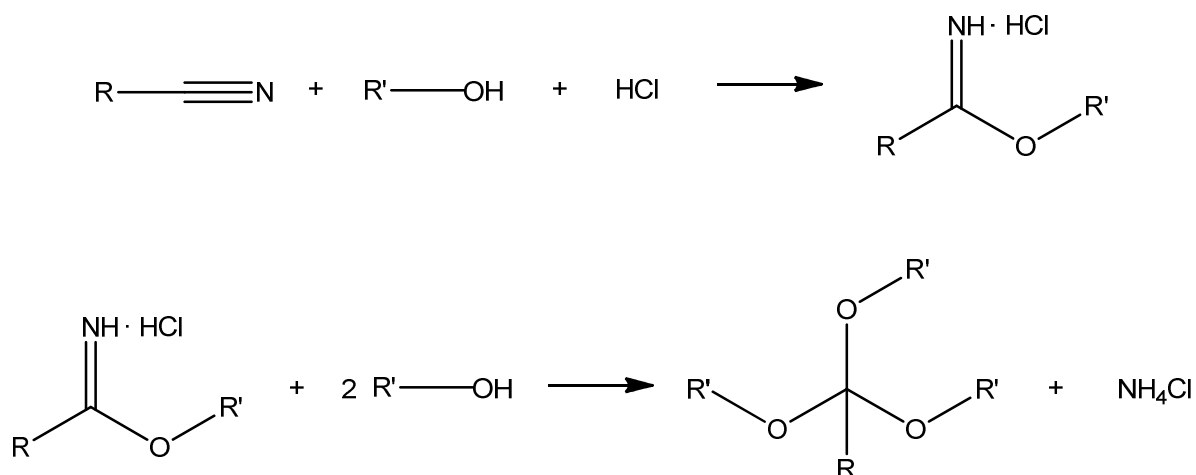
Die Orthoformiate lassen sich durch die Williamson-Synthese aus Chloroform und den Natriumalkoholaten der entsprechenden Alkohole gewinnen (Schema 2-9) ^[22,23].



Schema 2-9: Bildung von Orthoformiaten nach der Williamson-Synthese.

Eine andere Methode zur Herstellung von Alkylorthoestern wurde von Pinner beschrieben. Es handelt sich dabei um eine zweistufige Reaktion von einem Nitril mit Hydrochlorid und Methanol in Ether als Lösungsmittel. In der ersten Stufe wird das Imidoesterhydrochlorid, welches auch als Pinner-Salz bezeichnet ist, gebildet und gefangen. In der zweiten Stufe reagiert das von Hydrochlorid freie Pinner-Salz mit Überschuss an Alkohol zu einem entsprechenden Alkylorthoester (Schema 2-10). Die Reaktion muss wasserfrei ablaufen, da das Imidoesterhydrochlorid sowie das Produkt leicht hydrolysiert wer-

den. Unter Verwendung dieser Methode können Alkylorthoester mit exzellenten Ausbeuten hergestellt werden ^[22,23].



Schema 2-10: Bildung von Alkylorthoestern nach der Pinner-Reaktion.

Basierend auf die Pinner-Reaktion konnte Erickson eine einstufige Synthese von niederen Alkylformiaten entwickeln. Hierbei wird entweder Hydrochlorid in eine bei Raumtemperatur gekühlte Mischung von Cyanwasserstoff und einem Alkohol geleitet oder kalte alkoholische Lösungen von Hydrogenchlorid und Cyanwasserstoff werden miteinander gemischt ^[23].

2.4. Relevante Arbeiten

2.4.1. Umsetzung von Amiden in nah- und überkritischem Wasser

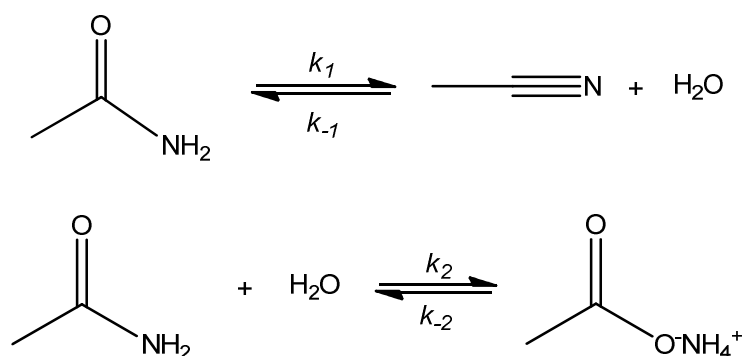
Die Hydrolyse von Acetamid in überkritischem Wasser (400 bis 525 °C und 23,0 bis 33,5 MPa) wurde von *Lee et al.* untersucht ^[79]. Die Acetamidkonzentration wurde hierbei auf 0,0608 mol L⁻¹ begrenzt. Mit Hilfe der Analytik konnte nachgewiesen werden, dass Essigsäure und Ammoniak die einzigen Produkte der Hydrolyse von Acetamid in überkritischem Wasser sind.

Izzo et al. untersuchten die Hydrolyse von Acetamid und Benzamid in einem Temperatur- und Druckbereich von 250 bis 300 °C und 4,0 bis 8,7 MPa ^[43]. Die Messungen wurden in einem Batch-Reaktor mit einer eingesetzten Anfangskonzentration von 0,2 bis 0,71 M in 10 bis 225 min durchgeführt. Als Produkte wurde bei der jeweiligen Untersuchung ausschließlich Essigsäure bzw. Benzoesäure und Ammoniak erhalten, wobei Acetamid reaktiver als Benzamid ist.

Auch bei der Untersuchung der Hydrolyse von Valeramid bei 400 bis 475 °C, 300 MPa und einer Verweilzeit von bis zu 80 s stellte *Sarlea* fest, dass Valeramid selektiv zu Valeriansäure hydrolysiert wird. Bereits bei 400 °C werden Umsätze über 50 % erreicht und bei 475 °C wird das Amid komplett ver-

braucht. Die Selektivitäten an Valeriansäure sind bei allen Messungen größer als 80 %. Durch Zugabe von katalytischen Mengen an Schwefelsäure wird die Reaktion beschleunigt. Es ist hierbei zu beachten, dass oberhalb 460 °C die Decarboxylierung von Valeriansäure stattfindet. Eine hohe Ausbeute an Valeriansäure wird daher bei 460 °C oder niedrigeren Temperaturen erhalten ^[80,81].

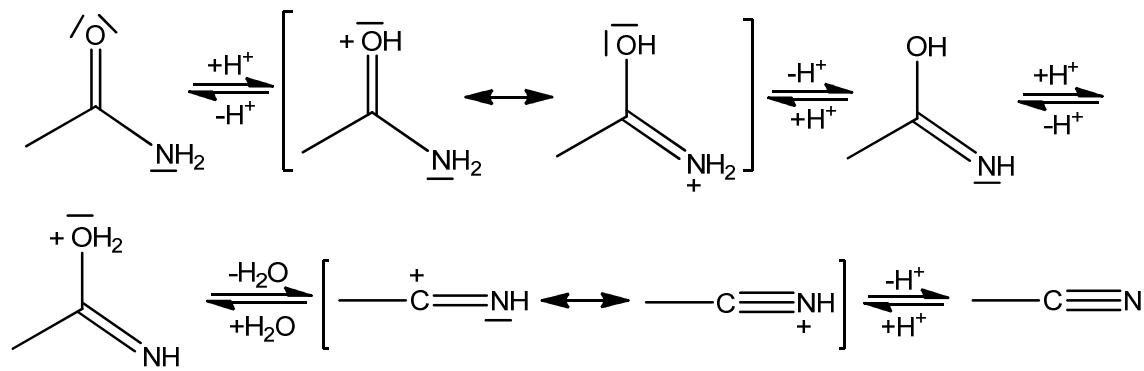
Um die Folgereaktion der Hydrolyse von Acetonitril genauer zu betrachten, untersuchte *Mittelstädt* auch die Hydrolyse von Acetamid in nah- und überkritischem Wasser ^[38]. Eine 5 % (g g⁻¹) Acetamidlösung wurde dabei verwendet. Es wurde festgestellt, dass außer Essigsäure bzw. Ammoniumacetat eine kleine Menge an Acetonitril aufgrund der Gleichgewichtsreaktionen (Schema 2-11) gebildet wird und ab einer Temperatur von 400 °C ist diese Acetonitrilmenge nicht mehr vernachlässigbar.



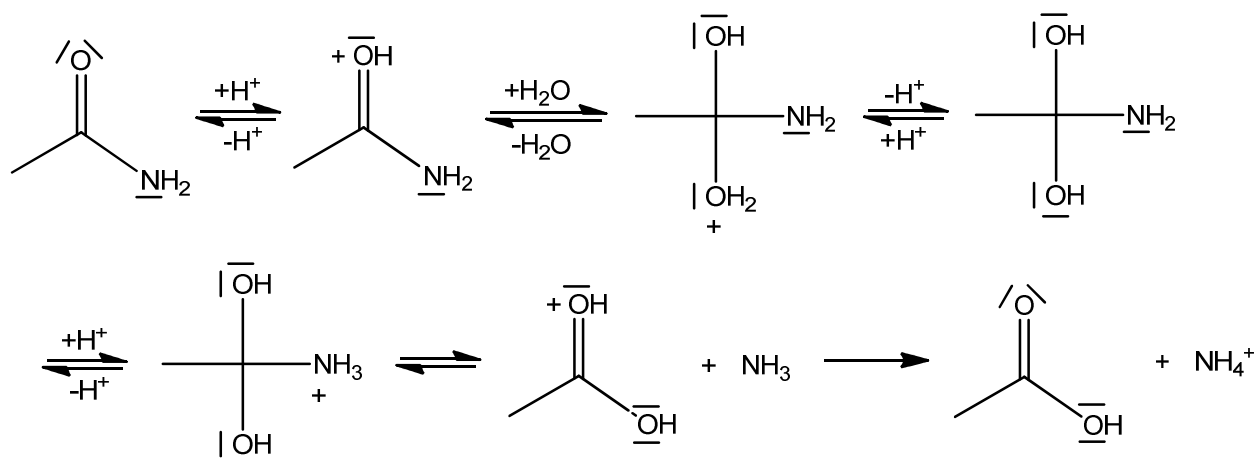
Schema 2-11: Dehydratisierung und Hydrolyse von Acetamid zu Acetonitril und Essigsäure bzw. Ammoniumacetat.

Außerdem wurde gezeigt, dass die Hydrolyse von Acetamid zu Essigsäure deutlich schneller verläuft als die Hydratisierung von Acetonitril zu Acetamid.

Ähnlich der Hydrolyse von Acetonitril wird Acetamid unter nahkritischen Bedingungen nach dem ionischen und unter überkritischen Bedingungen wahrscheinlich nach dem von *Klein* ^[46] vorgeschlagenen, homolytischen Mechanismus hydrolysiert, wobei die vorliegenden Wassercluster direkt am elektrophilen Carbonylkohlenstoff angreifen. In Schema 2-12 und 2-13 sind die ionischen Reaktionsmechanismen der Dehydratisierung von Acetamid zu Acetonitril und der Hydrolyse von Acetamid zu Essigsäure bzw. Ammoniumacetat dargestellt.



Schema 2-12: Reaktionsmechanismus der sauerkatalysierten Dehydratisierung von Acetamid zu Acetonitril.



Schema 2-13: Reaktionsmechanismus der sauerkatalysierten Hydrolyse von Acetamid zu Essigsäure ^[82].

Die Untersuchung der Dehydratisierung von Acetamid zu Acetonitril in nah- und überkritischem Wasser wurde von *Aras* ^[21] bei 23 bis 32 MPa und 350 bis 550 °C durchgeführt. Die Anfangskonzentration von Acetamid betrug 10 % (g g⁻¹) und die Verweilzeit wurde im Bereich von 7 bis 195 s variiert. Ähnlich wie *Mittelstädt* konnte er zeigen, dass bei nahkritischen Bedingungen Acetamid quantitativ zu Essigsäure und Ammoniak (Ammoniumacetat) hydrolysiert wird. Eine signifikante Bildung von Acetonitril wird erst ab einer Temperatur über 400 °C beobachtet. Gegenüber Essigsäure wird die Acetonitrilbildung durch Temperaturerhöhung mehr begünstigt, wobei eine deutliche Zunahme der Selektivität an Acetonitril mit steigender Temperatur beobachtet wird. Die maximale Selektivität und Ausbeute an Acetonitril werden bei 23 MPa und 550 °C, einer Verweilzeit von 4 bzw. 10 s erhalten und betragen 39 und 30 %.

Unter Annahme einer Reaktion pseudo 1.Ordnung und ohne Berücksichtigung der Rückreaktionen ließen sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Dehydratisierung k_1 und Hydrolyse k_2 von Acetamid durch geeignete Auftragungen berechnen (Tab. 2-2).

Tabelle 2-2: Berechnete Geschwindigkeitskonstante der Dehydratisierung und Hydrolyse von Acetamid bei 23 MPa ^[21].

$T / ^\circ\text{C}$	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}
390	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
430	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
470	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
510	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^{-2}$
550	$9,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$

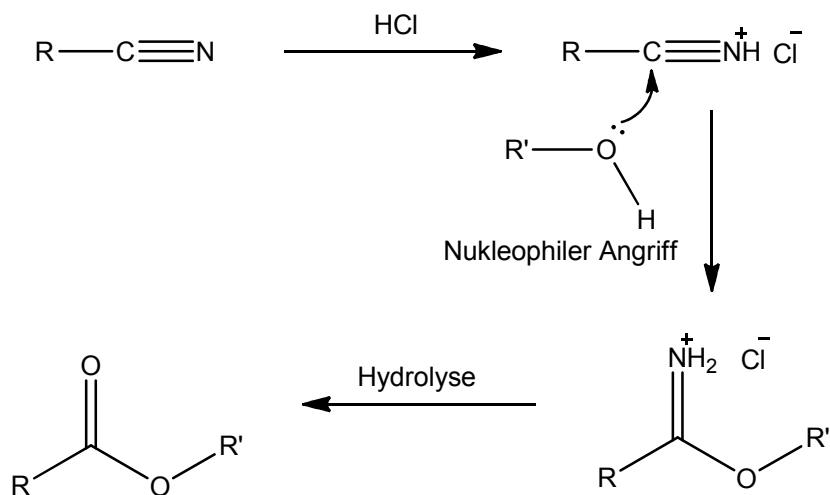
Daraus ergeben sich für die Dehydratisierung von Acetamid eine Aktivierungsenergie $E_{a,1}$ von 160 kJ mol^{-1} und ein präexponentieller Faktor A_1 von $1,7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Für die Hydrolyse werden eine Aktivierungsenergie $E_{a,2}$ von 66 kJ mol^{-1} und ein präexponentieller Faktor A_2 von $2,0 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ erhalten.

Durch die Untersuchung des Druckeinflusses auf die Acetonitrilbildung konnte festgestellt werden, dass die Selektivität an Acetonitril mit abnehmendem Druck zunimmt. Die Anfangskonzentration von Acetamid hat eine geringe Wirkung auf die Umsetzung.

Zur Optimierung der Acetonitrilbildung führte Aras ebenfalls Messungen mit Zusätzen von Salzen, Säure und Base durch. Die Zugabe von Zinksulfat (500 ppm) führt bei 350°C (nahkritischem Bereich) zu keinem besseren Ergebnis, bei 430°C zu einer Abnahme der Selektivität an Acetonitril und Verstopfung des Reaktors aufgrund der geringen Löslichkeit anorganischer Salze im überkritischen Bereich. Die Verwendung der gut löslichen Ammoniumsalzen (500 ppm) liefert ebenfalls keine positive Wirkung. Während das neutrale Ammoniumacetat und das basische Diammoniumhydrogenphosphat die Umsetzung nicht beeinflussen, wird durch Zugabe vom sauer wirkenden Ammoniumsulfat die Selektivität an Acetonitril verschlechtert. Durch Zugabe von Essigsäure (500 ppm und 5 % (g g^{-1})) wird der Umsatz an Acetamid erhöht. Die Selektivität an Acetonitril nimmt jedoch ab, d.h. Essigsäure katalysiert nur die Hydrolyse von Acetamid zu Essigsäure. Bei der Umsetzung von Acetamid in 1 M Ammoniaklösung wird nicht nur die Selektivität an Acetonitril sondern auch der Umsatz an Acetamid verringert. Dieses Verhalten könnte dadurch begründet werden, dass das Gleichgewicht durch Ammoniak-Zugabe auf die Seite von Acetamid verschoben wird, allerdings läuft die Dehydratisierung nicht schnell genug ab, um Acetonitril zu bilden.

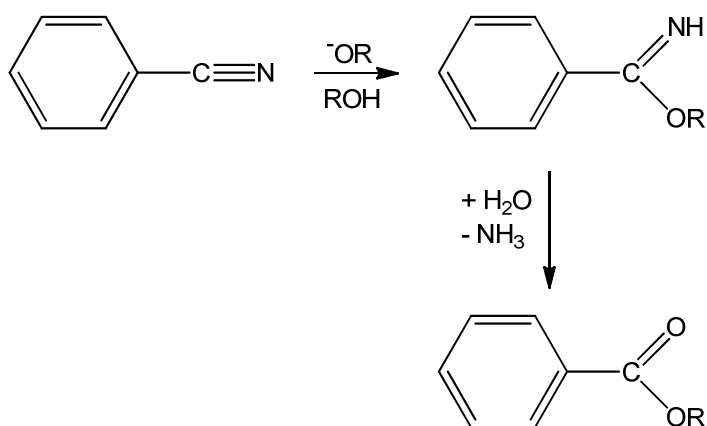
2.4.2. Veresterung von Nitrilen in nah- und überkritischem Methanol

Viele Publikationen beschreiben die Umsetzung von Nitrilen zu den entsprechenden Carbonsäureestern. Ein der bekanntesten Verfahren ist die sogenannte Pinner-Reaktion ^[83] (Abschnitt 2.3.2), deren Mechanismus in Schema 2-14 dargestellt ist.



Schema 2-14: Mechanismus der Veresterung von Nitrilen nach Pinner ^[24].

Kamitanaka et al. präsentierten die Untersuchungen der Umsetzung von Benzonitril in verschiedenen überkritischen Alkoholen ^[24]. Die Versuche erfolgten in einem geschlossenen Pyrex-Glasrohr unter Argon bei 350 °C, einer Dichte von 0,2 bis 0,3 g mL⁻¹ und einer Reaktionszeit von bis zu 80 h. Die Anfangskonzentration von Benzonitril betrug 10 mM. Es konnte gezeigt werden, dass Benzonitril in überkritischem Methanol zu Methylbenzoat umgesetzt wird. Bei einer Dichte von 0,3 g mL⁻¹ und einer Reaktionszeit von fünf Stunden können ein Umsatz von 94 % und eine Ausbeute am Ester von 83 % erreicht werden. Sie fanden, dass diese Methode auch für die Veresterung von aliphatischen Nitrilen wie z.B. Lauronitril gilt. Basierend auf der Pinner-Reaktion wurde für die Veresterung von Benzonitril in überkritischem Alkohol der in Schema 2-15 dargestellte Mechanismus vorgeschlagen.



Schema 2-15: Von *Kamitanaka et al.* vorgeschlagener Mechanismus der Veresterung von Benzonitril in überkritischem Alkohol ^[24].

3. Experimentelles

In diesem Kapitel werden zunächst die verwendeten Versuchsaapparaturen und die Versuchsdurchführung beschrieben. Anschließend wird das Vorgehen zur quantitativen Analyse der Reaktorproben erläutert.

3.1. Untersuchungen zur Herstellung von Nitrilen und Trimethylorthoacetat

3.1.1. Beschreibung der verwendeten Apparaturen

Die Durchführung der Versuche zur Herstellung von Nitrilen und Trimethylorthoacetat erfolgte in der in Abb. 3-1 schematisch dargestellten kontinuierlichen Hochdruckanlage.

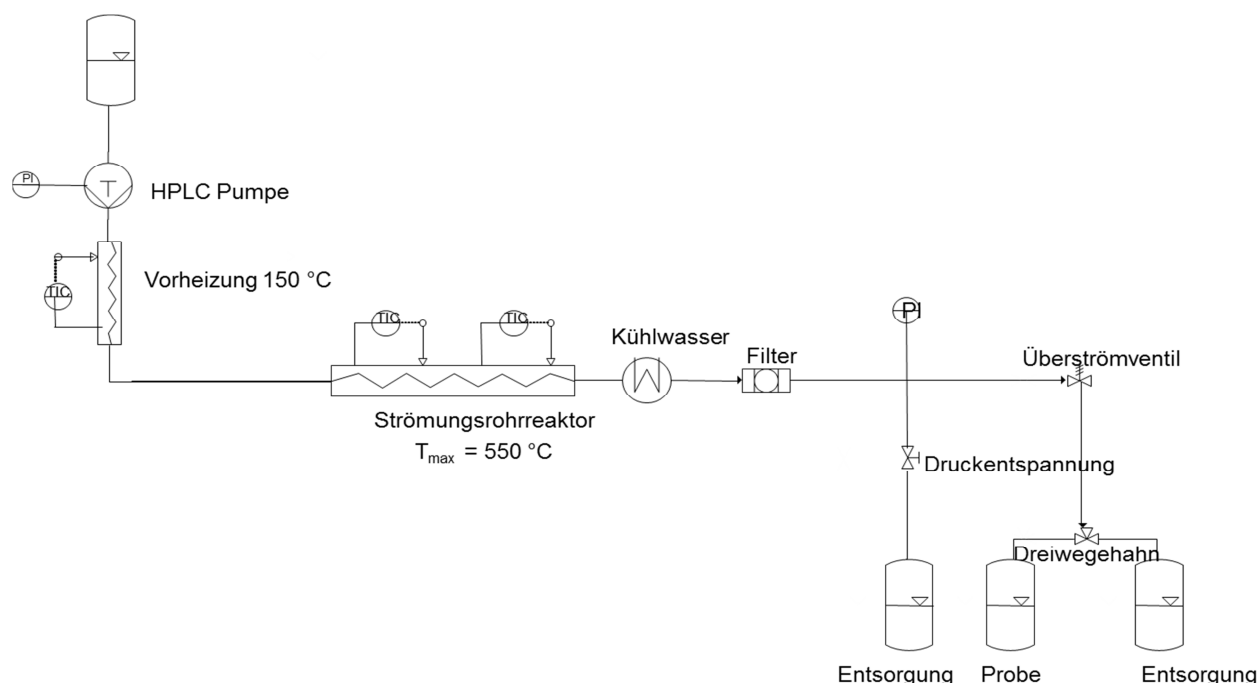


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der verwendeten Hochdruckanlage für die Untersuchungen zur Herstellung von Nitrilen und Trimethylorthoacetat.

Die Feed-Lösung wird mittels einer HPLC-Pumpe (*Knauer HPLC Pump 64*, 10 mL Pumpenkopf) aus einem Vorratsgefäß in die Anlage gepumpt. Bevor sie in den Reaktor gelangt, wird die Reaktionslösung in einer Vorheizung, welche ein Doppelrohr aus Edelstahl ist (Werkstoffnummer 1.4401, Länge L 55 cm, Innenradius r_i 1 mm und Außenradius r_a 1/8 "), auf einer geeigneten Temperatur vorgeheizt. Die Vorheizungstemperatur muss so eingestellt werden, dass der Temperaturunterschied zwischen der Vorheizung und dem nachfolgendem Reaktor minimal ist und keine Reaktion in der Vorheizung stattfindet. Mit einer Länge L von 170 cm, einem Innenradius r_i von 1 mm und Außenradius r_a von 1/8 "

weist der aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4401) bestehende Strömungsrohrreaktor ein Volumen von 5,34 mL auf. Der Rohrreaktor ist spiralförmig in einen Aluminiumzylinder eingebettet, um die Kontaktfläche für die Wärmeübertragung zu erhöhen. Zusätzlich wird der Reaktor von zwei Aluminiumhalbschalen umschlossen. Die Beheizung des Reaktors erfolgt mit Hilfe einer elektrischen 500 W-Heizpatrone, die in der Mitte des Zylinders liegt und über einen Eurotherm®-Regler gesteuert wird. Hierbei werden zwei Thermoelemente zur Messung der Temperatur im Inneren des Zylinders und in der Halbschale verwendet. Durch die Mittelung beider Temperaturwerte der Thermoelemente wird die Reaktortemperatur bestimmt. Zur Wärmeisolierung sind die Aluminiumhalbschalen mit Mineralglaswolle umkleidet. Aufgrund des Schmelzpunktes von Aluminium (660 °C) wird der Reaktor bei einer Temperatur von bis zu maximal 550 °C getrieben. Bei den Versuchen mit Zeolithen kann der Strömungsrohrreaktor ausgebaut und durch einen CSTR ersetzt werden.

Der Reaktionsdruck wird manuell am Überströmventil geregelt und kann an zwei Manometern abgelesen werden. Außerdem dient zur Kontrolle eine Druckanzeige an der HPLC-Pumpe. Die gesamte Apparatur ist für Drücke bis 35 MPa ausgelegt. Der Reaktionsaustrag wird in einem Wärmetauscher mit Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt und dann mittels einer Metallsinterfritte (90 µm) gefiltert. Nach der Entspannung auf Atmosphärendruck im Überströmventil wird die Lösung entspannt, um schließlich über einen Dreiwegehahn in das Probenglas geleitet zu werden.

Bei der Untersuchung der Umsetzung von Acetonitril in nah- und überkritischem Methanol wurden Versuche mit Zugabe von gasförmigem Ammoniak durchgeführt. Hierzu kam ein Batch-Reaktor (BSTR) zum Einsatz, welcher ein Volumen von 50 mL hat.



Abbildung 3-2: Foto des verwendeten Batch-Reaktors (Links: Reaktor in Einzelteilen, Mitte: zusammengebauter Reaktor, Rechts: Aluminiumblock).

Bei diesem Reaktor handelt es sich um einen massiven Edelstahlzylinder (Werkstoffnummer 1.4301, Wanddicke 0,825 cm), der einen Kupferring zur Abdichtung besitzt und mit einem ebenfalls aus Edel-

stahl bestehenden Deckel über Stehbolzen und Muttern verschraubt wird. Der Deckel ist mit einem Manometer und einem Auslassventil versehen. Zur gleichmäßigen Durchmischung der Reaktionslösung dient ein AlNiCo Stabmagnet, der in einen Edelstahlmantel eingeschweißt ist und durch einen handelsüblichen Magnetrührer angetrieben wird. Die Beheizung des Reaktors erfolgt in einem mit fünf elektrischen Heizpatronen (je 400 W) beheizten zylindrischen Aluminiumblock. Über einen Eurotherm[®]-Regler mit zwei Thermoelementen lassen sich die Heizpatronen steuern (Abb. 3-2). Die maximalen Betriebsbedingungen des Reaktors liegen bei 20 MPa und 450 °C oder bei 25 MPa und 200 °C. Unter Verwendung dieses Reaktors ist keine Temperaturmessung in der Reaktionslösung möglich.

3.1.2. Versuchsdurchführung

Zur Inbetriebnahme der kontinuierlichen Hochdruckanlage werden zuerst das Kühlwasser und die HPLC-Pumpe eingeschaltet. Die Reaktionstemperatur und der gewünschte Druck wird anschließend am Eurotherm[®]-Regler und über das Überströmventil eingestellt. Danach wird die Anlage mit Wasser gespült, bis die gewünschte Reaktortemperatur erreicht ist. Nach dem Einstellen des entsprechenden Volumenstroms wird das gesamte Anlagenvolumen fünfmal mit Feed-Lösung durchgespült, damit die Anlage stationär ist. Anschließend wird die Reaktorprobe über den Dreiwegehahn in einem bestimmten Zeitbereich entnommen. Die erhaltene Probenmenge wird schließlich ausgewogen, um den tatsächlichen Volumenstrom zu berechnen. Zum Ausschalten der Anlage wird der Eurotherm[®]-Regler auf 0 °C eingestellt. Die Anlage wird auf etwa 15 MPa entspannt und mit 5 mL min⁻¹ Wasser gespült. Nachdem der Reaktor auf 150 °C abgekühlt ist, werden der Eurotherm[®]-Regler, die Pumpe und das Kühlwasser abgeschaltet und die Anlage wird auf Atmosphärendruck entspannt.

Die Reaktion im Batch-Autoklaven läuft isochor ab, wobei die Dichte des Mediums sich aus der Masse des Ansatzes und dem Reaktorvolumen berechnen lässt. Zur Durchführung der Versuche im Batch-Autoklaven wird zunächst der Dampfdruck der Feed-Lösung bei der untersuchten Reaktionstemperatur und Dichte bestimmt. Da hierbei verdünnte Lösungen eingesetzt werden, wird als Annäherung die Dampfdruckkurve von reinem Methanol genommen ^[59]. Unter Berücksichtigung der maximal zulässigen Betriebsbedingungen kann je nach dem gewünschten Reaktionsdruck die Feed-Lösung angesetzt werden. Hierzu werden die benötigten Mengen an Acetonitril und Methanol mit dem Reaktor und dem Stabmagneten ausgewogen. Der Reaktor wird dann mit dem Deckel fest verschlossen. Anschließend wird Ammoniak durch das geöffnete Auslassventil bei einem bestimmten Druck von einer Gasflasche in den Reaktor geleitet. Sobald die gewünschte Menge an Ammoniak erreicht ist, wird das Auslassventil geschlossen. Danach wird der Reaktor in den Aluminiumblock eingesetzt, die Reaktionstemperatur eingestellt und der Magnetrührer eingeschaltet. Nachdem die Reaktionstemperatur erreicht ist und der sich im Reaktor einstellende Druck konstant bleibt, wird die Reaktion für eine bestimmte Reaktionszeit

laufen gelassen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Reaktor aus dem Aluminiumblock entnommen, zuerst an der Luft und anschließend im Wasserbad abgekühlt. Der Temperaturregler sowie der Magnetrührer werden abgeschaltet. Nach vollständigem Abkühlen wird der Reaktor geöffnet und der Inhalt zur anschließenden Analyse entnommen.

3.2. Untersuchungen zur Herstellung von Trimethylorthoformiat

3.2.1. Beschreibung der kontinuierlichen Hochdruckanlage

Aufgrund der hohen Toxizität von Blausäure wurde deren Umsetzung in nah- und überkritischem Methanol bei der *Lonza AG* durchgeführt. Die dafür verwendete Hochdruckanlage ist in Abb. 3-2 schematisch dargestellt.

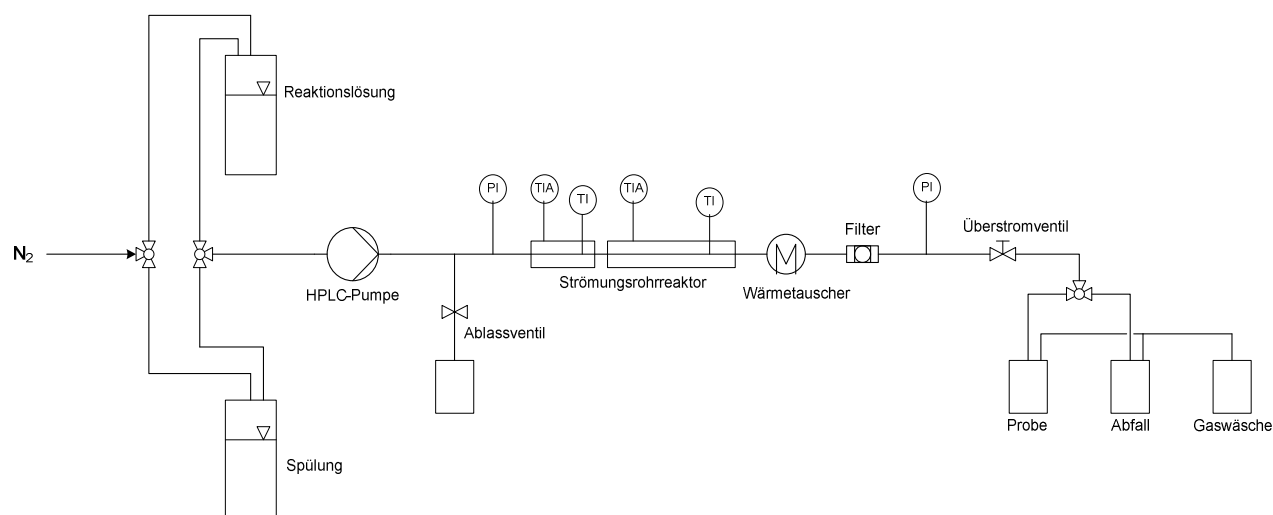


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der verwendeten Hochdruckanlage für die Umsetzung von Blausäure in nah- und überkritischem Methanol.

Die Vorratsbehälter (Feed-Lösung und Lösungsmittel) werden an Stickstoff und eine mit Hilfe eines Rechners gesteuerte HPLC-Pumpe angeschlossen. Die Lösung wird über diese HPLC-Pumpe in den Strömungsrohrreaktor (Inconel 625, W.Nr.: 2.4856, Innendurchmesser d_i 2,35 mm, Außendurchmesser d_a 6,35 mm) gefördert. Zur Einstellung eines möglichst gradientenfreien Temperaturprofils ist der Reaktor mit zwei unabhängig voneinander regelbaren Aluminium-Heizblöcken umschlossen. Die erste Heizzone ist 20 cm lang und mit einer 400 W Heizpatrone (Durchmesser d 10 mm, Länge L 20 cm) bestückt. Die nachfolgende Heizzone ist 80 cm lang und mit zwei 400 W Heizpatronen (Durchmesser d 10 mm, Länge L 20 cm) bestückt. Somit ergeben sich eine Reaktorgesamtlänge von 100 cm und ein Reaktorvolumen von 4,34 mL. Zur Temperaturregelung kommen zwei Regler mit Sicherheitsabschaltung zum Einsatz. Innerhalb des Reaktors befinden sich drei Temperaturmessstellen gemessen vom

Reaktoreingang bei 17,2 cm, 20 cm und 60 cm. Diese Temperaturen werden mittels eines Digitalthermometers überprüft. Direkt hinter der beheizten Zone wird der Reaktorausstrag zuerst mit einem Doppelrohrwärmetauscher (Durchmesser d 25 mm, Länge L 30 cm) auf Raumtemperatur abgekühlt, danach über einen 90 μm Filter (Swagelok SS-4TF-90) vorgereinigt und schließlich über einen Rückdruckregler auf Atmosphärendruck entspannt. Die Probennahme erfolgt über einen Schraubadapter in 100 mL Schottgläser. Ansonsten läuft der Reaktorausstrag zur Entsorgung von Blausäure in ein mit 25 %-iger Natronlauge vorgelegtes Abfallgefäß. Die Anlage ist mit zwei Digitalmanometern ausgestattet. Die Messstellen befinden sich vor dem Reaktoreingang und nach dem Filter. Die Einstellung des Drucks erfolgt manuell am Rückdruckregler. Zur Bestimmung des Massenstroms der Feed-Lösung wird eine Digitalwaage eingesetzt.

3.2.2. Versuchsdurchführung

Ähnlich wie die oben beschriebene kontinuierliche Hochdruckapparatur wird zur Inbetriebnahme dieser Anlage zuerst das Kühlwasser, die HPLC-Pumpe eingeschaltet und anschließend die Reaktionstemperatur sowie -druck geregelt. Während der Aufheizung des Reaktors auf der Reaktionstemperatur wird die Anlage mit 2 mL min^{-1} Methanol gespült. Danach wird der gewünschte Volumenstrom eingestellt und das gesamte Anlagenvolumen viermal mit Feed-Lösung durchspült, damit die Anlage stationär ist. Um den tatsächlichen Volumenstrom zu berechnen, wird die verbrauchte Menge an Feed in einem bestimmten Zeitbereich gemessen. Die Reaktorprobe wird über den Dreiwegehahn in 100 mL Schottgläsern aufgefangen.

Nachdem der Versuch komplett durchgeführt wird, werden die Temperaturregler auf 0 °C eingestellt. Die Anlage wird mit Methanol so lange gespült, bis der Reaktor auf 170 °C abgekühlt ist. Schließlich werden die Temperaturregler, die Pumpe und das Kühlwasser abgeschaltet und die Anlage auf Atmosphärendruck entspannt.

3.3. Reaktionsbedingungen der durchgeführten Versuche

Da bei allen durchgeführten Versuchen Wasser bzw. Methanol in sehr großem Überschuss vorliegt, kann zur Berechnung der Verweilzeit die Dichte vom jeweiligen Lösungsmittel verwendet werden (Gleichung 1).

$$\tau = \frac{V_R \cdot \rho_{LM, \text{Reaktor}}}{\dot{V} \cdot \rho_{LM, STP.}} \quad (1)$$

Hierbei ist τ die Verweilzeit, V_R das Reaktorvolumen, \dot{V} der Volumenstrom der Feed-Lösung, $\rho_{LM,Reaktor}$ die Dichte des Lösungsmittels bei Reaktionsbedingungen und $\rho_{LM,STP}$ die Dichte des Lösungsmittels bei Standardbedingungen.

Die Untersuchungen zur Herstellung von Nitrilen ausgehend von den Ammoniumsalzen der entsprechenden Carbonsäuren in nah- und überkritischem Wasser wurden bei verschiedenen Temperaturen, Drücken, Verweilzeiten und Anfangskonzentrationen, ohne und mit Zusätzen durchgeführt. Hierzu wurde die Umsetzung von Valeramid (VA), Benzamid (BzA), Bernsteinsäuremonoamid (BMA) und –diamid (BDA), welche als Zwischenprodukte gebildet werden, getrennt untersucht. Danach folgten die Untersuchungen der Umsetzung von den Ammoniumsalzen. Zur Bildung von Acetonitril (AN) und Benzonitril (BzN) wurde Ammoniumacetat (AmA) und Ammoniumbenzoat (BzAm) eingesetzt. Für Valeronitril (VN) bzw. Bernsteinsäurenitrilen (BN) wurden Mischungen aus Valeriansäure (VS) bzw. Bernsteinsäure (BS) und Ammoniak als Edukte verwendet, da die Ammoniumsalze dieser Carbonsäuren nicht käuflich waren. Im Fall der Untersuchungen zur Herstellung von Bernsteinsäurenitrilen wurde zusätzlich die Umsetzung von Bernsteinsäureimid (BIM) beobachtet. In Tab. 3-1 sind die Reaktionsbedingungen der durchgeführten kontinuierlichen Versuche zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Reaktionsbedingungen der kontinuierlichen Versuche bei den Untersuchungen zur Herstellung von Nitrilen.

Edukt	Zusatz	$c(\text{Zusatz}) /$ ppm (g g^{-1}) bzw. M	$c_0(\text{Edukt}) /$ % (g g^{-1})	$T(\text{Vor-}$ <i>heizung</i>) / °C	$p /$ MPa	$T /$ °C	$\tau /$ s
AmA	NiSO ₄ Cr ₂ (SO ₄) ₃ FeSO ₄ Fe ₂ (SO ₄) ₃	200 ppm 200 ppm 200 ppm 200 ppm	12-28	150	23-30	250-400	11-196
VA	-	-	0,5-1	150	23-30	300-510	4-183
VS und NH ₃ ($n:n = 1:1$)	-	-	10 (VS)	150	23-30	250-400	13-180
BzA	-	-	0,5-1	150	23-30	300-510	4-182
BzAm	ZnSO ₄ H ₂ SO ₄ NH ₃	500 ppm 500 ppm 500 ppm- 1 M	1	150	23-30	300-510	4-162
BMA	ZnSO ₄ H ₂ SO ₄	500 ppm 300 ppm	1	0	23-35	250-400	7-36
BDA	ZnSO ₄ H ₂ SO ₄	500 ppm 300 ppm	0,5	70	23-35	250-400	4-198
BS und NH ₃ ($n:n = 1:1$ und 1:2)	ZnSO ₄ H ₂ SO ₄	500 ppm 300 ppm	1 (BS)	0	23-35	250-400	3-210
BIM	ZnSO ₄ H ₂ SO ₄	500 ppm 300 ppm	1	100	23-35	250-400	4-185

In Tab. 3-2 sind die Reaktionsbedingungen der kontinuierlichen Umsetzung von AN und Blausäure (HCN) zu Trimethylorthoacetat (TMOA) und Trimethylorthoformiat (TMOF) in nah- und überkritischem Methanol angegeben.

Tabelle 3-2: Reaktionsbedingungen der kontinuierlichen Versuche bei den Untersuchungen zur Herstellung von TMOA und TMOF.

Edukt	Zusatz	$c(\text{Zusatz}) / (\text{g g}^{-1})$	$c_0(\text{Edukt}) / \% (\text{g g}^{-1})$	p / MPa	$T / ^\circ\text{C}$	τ / s
AN	MEP	500 ppm-0,5 %	5	10-30	230-310	43-552
	TEA	0,5 %				
	TMB	0,5 %				
	ES	500 ppm				
	H ₂ SO ₄	500 ppm				
	H-MFI27 bzw. H-BEA25*	-				
HCN	MEP	0,5 %	5	16-30	230-310	5-424
	TMB	200 ppm				
	ES	0,5 %				
	H ₂ SO ₄	200 ppm				

* Zeolithe

Die Stabilität von TMOA bei den untersuchten Reaktionsbedingungen wurde ebenfalls durchgeführt, wobei die TMOA-Anfangskonzentration $c_0(\text{TMOA})$ 5 % (g g⁻¹) betrug. Aus zeitlichen Gründen konnte die Stabilität von TMOF in Methanol ($c_0(\text{TMOF}) = 1$ % (g g⁻¹)) nur bei einem Druck von 11 bis 16 MPa, einer Temperatur von 230 bis 290 °C und einer Verweilzeit von 180 s, ohne Zusätze untersucht werden.

Die Umsetzung von AN mit reinem Ammoniak in nah- und überkritischem Methanol erfolgte im BSTR bei 230 bis 270 °C. Eine Dichte des Reaktionsmediums von 0,4 g mL⁻¹ wurde bei allen Batch-Versuchen konstant gehalten. Somit einstellte sich ein Reaktionsdruck von 6 bis 11 MPa. Die Anfangskonzentration von AN betrug hierbei ebenfalls 5 % (g g⁻¹). Das Stoffmengenverhältnis von Ammoniak zu AN wurde von 1:1 bis 5:1 und die Reaktionszeit von 30 bis 360 min variiert.

3.4. Analytiksysteme

3.4.1. HPLC

Aufgrund der hohen Siedepunkte der untersuchten Substanzen erfolgte die Analyse der Reaktorproben bei den Untersuchungen zur Herstellung von Nitrilen mit Hilfe der HPLC. Hierzu kamen zwei HPLC-Anlagen zum Einsatz. Die erste Anlage wurde zur Quantifizierung von AmA, AA und AN verwendet. Diese besteht aus einer HPLC-Pumpe der Firma *Bischoff* (1 mL Pumpenkopf), einem Autosampler der

Firma *Spark Holland* (Modell *Marathon*), einem RI Detektor der Firma *Knauer* und einer Kationenaustauschsäule der Firma *Phenomenex* (*Luna 5 µm SCX 150 x 4,6 mm*). Zum Schutz des Säulenmaterials vor Überladung mit organischen Komponenten wurde vor der Analyse die jeweilige Reaktorprobe zuerst mit destilliertem Wasser 10-fach verdünnt. Dann wurden ca. 4 g dieser verdünnten Reaktorprobe fünf Minuten mit ca. 400 mg Ionentauscher *Amberlite IR 120* geschüttelt, um die in den Proben vorhandenen Salze bzw. Metallionen zu beseitigen. Die weiteren Analysenbedingungen sowie die Retentionszeit von AmA, AA und AN sind in Tab. 3-3 und 3-4 aufgelistet.

Tabelle 3-3: Analysenbedingungen der ersten HPLC-Anlage.

Säule	Luna SCX
Säulentemperatur	20 °C
Eluent	1,25 mM H ₂ SO ₄
Eluentendurchfluss	0,9 mL min ⁻¹
Injektionsvolumen	10 µL
RI-Detektortemperatur	40 °C

Tabelle 3-4: Retentionszeiten der mit Hilfe der ersten HPLC-Anlage analysierten Substanzen.

Substanz	Retentionszeit / min
AmA	3,9
AA	4,6
AN	5,9

Bei den Untersuchungen zur Herstellung von VN, BzN und BN wurden die Reaktorproben mit Hilfe der zweiten HPLC-Anlage analysiert. Es handelt sich dabei um eine HPLC-Anlage der Firma *Shimadzu*, welche aus einem Entgaser, einer Pumpe (*LC-20 AD prominence*), einem Autosampler (*SIL-20 AC HAT*) und einem RI-Detektor (*RID-10 A*) zusammengebaut ist. Zwei Trennsäulen der Firma *Phenomenex* (*Luna 5 µm SCX 150 x 4,6 mm* und *5u C18 125 AQ*) wurden verwendet. Zum Schutz der Säulen vor Kontamination wurden die Reaktorproben vor der Analyse ebenfalls mit *Amberlite IR 120* vorbehandelt. In Tab. 3-5 und 3-6 sind die Analysenbedingungen und die Reaktionszeiten der untersuchten Substanzen zusammengefasst.

Tabelle 3-5: Analysenbedingungen der zweiten HPLC-Anlage.

Versuche	VN-Herstellung	BzN-Herstellung	BN-Herstellung	
Säule	Luna SCX	AQ C18	Luna SCX	AQ C18
Säulentemperatur	30 °C	40 °C	20 °C	20 °C
Eluent	1,25 mM H ₂ SO ₄	1,25 mM H ₂ SO ₄ /MeOH (85 vol./15 vol.)	1,25 mM H ₂ SO ₄	1,25 mM H ₂ SO ₄
Eluentendurchfluss	0,9 mL min ⁻¹	0,9 mL min ⁻¹	0,5 mL min ⁻¹	0,3 mL min ⁻¹
Injektionsvolumen	10 µL	10 µL	10 µL	10 µL
RI-Detektortemperatur	40 °C	40 °C	40 °C	40 °C
Vorbehandlung mit Amberlite IR 120 (für 4 g Probe)	500 mg 5 min	250 mg 5 min	400 mg 5min	400 mg 5min

Tabelle 3-6: Retentionszeiten der mit Hilfe der zweiten HPLC-Anlage analysierten Substanzen.

Substanz	Retentionszeit / min	
	Luna SCX	AQ C18
VS	5,5	-
VA	8,1	-
VN	12,3	-
BzA	9,9	-
BzN	27,5	-
BzAm	32,1	-
BS	7,2	27,7
BMA	7,7	16,2
BMN	7,8	23,3
BDA	8,5	13,3
BIM	8,6	19,7

Aus den bekannten Konzentrationen der Kalibrierlösungen und den dazugehörigen erhaltenen Chromatogrammen wurde für jede Substanz eine eigene Kalibriergerade erstellt. Anhand der Software *Galaxie Chromatography Workstation* der Firma Varian und *LC-Solution* der Firma Shimadzu ließen sich die Konzentrationen dieser Substanzen über die Signalflächen bestimmen. Ausnahmeweise erfolgte die Auswertung von BS, BMA, BMN, BDA und BIM bei der Verwendung von *Luna SCX*-Säule wegen der Überlagerung über die Signalhöhe.

3.4.2. Gaschromatographie

Die Reaktorproben der Umsetzung von AN sowie HCN in nah- und überkritischem Methanol wurden mit Hilfe der Gaschromatographie analysiert.

3.4.2.1. GC-FID

Bei der Umsetzung von AN wurden die Reaktorproben mittels eines Gaschromatographs mit einem FID der Firma DANI quantifiziert. Als interner Standard wurde 1-Hexanol verwendet. Zur Analyse wurde die Reaktorprobe mit einer Lösung von 0,15 % (g g⁻¹) 1-Hexanol in Methanol 1:1 (g:g) versetzt. Die erhaltenen Chromatogramme wurden mit der Software *Galaxie Chromatography Workstation* der Firma Varian ausgewertet, wobei die Bestimmung der Probenkonzentration über die Signalfläche erfolgte. Die Retentionszeit von Methanol, AN, TMOA und 1-Hexanol liegt jeweils bei 4,60; 5,71; 5,93 und 15,15 min. In Tab. 3-7 sind die Analysenbedingungen des für die Umsetzung von AN verwendeten GC-Systems aufgeführt.

Tabelle 3-7: Analysenbedingungen des für die Umsetzung von AN verwendeten GC-FID-Systems.

Trennsäule	FS-Trennkapillar CW20M CB ($L = 30$ m, $d_i = 0,25$ mm, $d_f = 0,25$ μ m)
Trärgas	Stickstoff
Splitverhältnis	1:100
Injektortemperatur	220 °C
Detektortemperatur	250 °C
Injektionsvolumen	0,4 μ L
Ofenprogramm	Starttemperatur: 60 °C, 0 min; Rampen: 60-150 °C, 3 °C/min, 150-200 °C, 10 °C/min; Endtemperatur: 200 °C, 5 min

Wie bereits erwähnt, wurde die Umsetzung von HCN in nah- und überkritischem Methanol aufgrund deren Hochtoxizität bei der *Lonza AG* durchgeführt. Zur Analyse dienten zwei unterschiedliche GC-FID-Systeme. Tabelle 3-8 und 3-9 zeigen eine Übersicht auf die Analysenbedingungen dieser beiden Systeme. Das Gehalt an HCN und am Zielprodukt TMOF wurde qualitativ abgeschätzt, indem die Chromatogramme der Reaktorproben mit den der eingesetzten TMOF- und HCN-Lösung bekannter Konzentration (1 % (g g⁻¹) TMOF und 5 % (g g⁻¹) HCN in Methanol) verglichen wurden. Die qualitative Auswertung von HCN erfolgte wegen der Überlagerung mit Methanol über die Signalhöhe und von TMOF über die Signalfläche.

Tabelle 3-8: Analysenbedingungen des ersten, für die Umsetzung von HCN verwendeten GC-FID-Systems.

Trennsäule	Fused Silica Kapillare HP-5 ($L = 30$ m, $d_i = 0,32$ mm, $d_F = 0,25$ μ m)
Trärgas	Wasserstoff
Splitverhältnis	1:100
Injektortemperatur	200 °C
Detektortemperatur	300 °C
Injektionsvolumen	0,2 μ L
Ofenprogramm	Starttemperatur: 50 °C, 2 min; Rampen: 50-250 °C, 35 °C/min; Endtemperatur: 250 °C, 5 min

Tabelle 3-9: Analysenbedingungen des zweiten, für die Umsetzung von HCN verwendeten GC-FID-Systems.

Trennsäule	FactorFour Capillary Column VF-5ms ($L = 25$ m, $d_i = 0,25$ mm, $d_F = 0,25$ μ m)
Trärgas	Wasserstoff
Splitverhältnis	1:100
Injektortemperatur	200 °C
Detektortemperatur	300 °C
Injektionsvolumen	1,0 μ L
Ofenprogramm	Starttemperatur: 50 °C, 2 min; Rampen: 50-250 °C, 35 °C/min; Endtemperatur: 250 °C, 5 min
Retentionszeit	HCN: 0,952 min, MeOH: 0,971 min, TMOF: 1,664 min

3.4.2.2. GC-MS

Zur Identifikation unbekannter Substanzen in den Reaktorproben und zur Bestätigung der Bildung an TMOA sowie TMOF wurden GC-MS-Untersuchungen bei der Lonza AG durchgeführt. Die genauen Bedingungen der verwendeten GC-MS-Systeme sind in Tab. 3-10 und 3-11 zusammengefasst.

Tabelle 3-10: Analysenbedingungen des für die Umsetzung von AN verwendeten GC-MS-Systems.

Trennsäule	ZB-Wax mit Miniunion ($L = 30$ m, $d_i = 0,25$ mm, $d_F = 0,25$ μ m)
Trärgas	Stickstoff
Splitfluss	300 mL/min
Injektortemperatur	200 °C
Injektionsvolumen	5,0 μ L
Ofenprogramm	Starttemperatur: 60 °C, 5 min; Rampen: 60-200 °C, 20 °C/min; Endtemperatur: 200 °C, 3 min

Tabelle 3-11: Analysenbedingungen des für die Umsetzung von HCN verwendeten GC-MS-Systems.

Trennsäule	HP-5ms mit Miniunion ($L = 30\text{ m}$, $d_i = 0,25\text{ mm}$, $d_f = 0,25\text{ }\mu\text{m}$)
Trärgas	Wasserstoff
Splitfluss	300 mL/min
Injektortemperatur	200 °C
Injektionsvolumen	5,0 μL
Ofenprogramm	Starttemperatur: 50 °C, 2 min; Rampen: 50-280 °C, 25 °C/min; Endtemperatur: 280 °C, 8 min

4. Ergebnisse und Diskussion

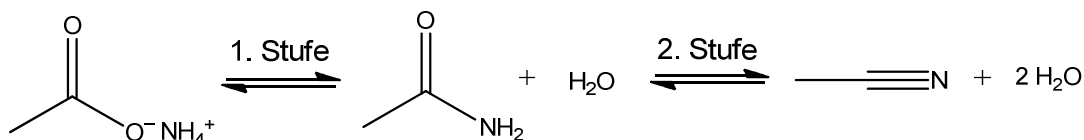
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zur Untersuchung der Dehydratisierung von Amiden (VA, BzA, BMA, BDA) und Ammoniumsalzen von Carbonsäuren (AmA, VS/NH₃-Mischung, BzAm, BS/NH₃-Mischung) in nah- und überkritischem Wasser sowie der Umsetzung von AN und HCN in nah- und überkritischem Methanol vorgestellt. Die kinetische Auswertung der gesammelten Messdaten wird hierbei ebenfalls erläutert.

4.1. Acetonitril – Umsetzung von Ammoniumacetat

Dieser Kapitel wurde als Paper bei *Chemie Ingenieur Technik* eingereicht.

Die Umsetzung von Ammoniumacetat (AmA) zu Acetonitril (AN) verläuft zweistufig (Schema 4-1):

1. Dehydratisierung von AmA zu AA (Acetamid)
2. Dehydratisierung von AA zu AN.



Schema 4-1. Dehydratisierung von AmA über die Zwischenstufe AA zu AN.

Es handelt sich hierbei um Gleichgewichts-Folgereaktionen. Die Dehydratisierung von AA in nah- und überkritischem Wasser (2. Stufe) wurde von Aras bereits untersucht ^[21] (Abschnitt 2.4.1). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Untersuchung der Dehydratisierung von AmA in nah- und überkritischem Wasser durchgeführt, um ein neues Herstellverfahren für AN ausgehend von AmA zu entwickeln.

4.1.1. Temperatureinfluss

Der Temperatureinfluss auf die Dehydratisierung von AmA wurde bei einem Druck von 23 und 30 MPa untersucht, wobei die Anfangskonzentration von AmA 12 % (g g⁻¹) betrug. Die Temperatur wurde im Bereich von 250 bis 400 °C und die Verweilzeit im Bereich von 11 bis 196 s variiert. Mit Hilfe der HPLC erfolgte die Analyse der Reaktionsproben. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass bei den durchgeführten Reaktionsbedingungen AmA ausschließlich zu AA dehydratisiert wird. Es werden keine Nebenprodukte gebildet. Über die Berechnung der Kohlenstoffwiederfindungen (TRC) kann dies bestätigt werden. Die TRC-Werte liegen bei 95 bis 103 %. Die Abweichung liegt im Messfehlerbereich. Bei einer Temperatur von 300 bis 350 °C verfärben sich die Reaktorproben gelb.

Betrachtet man die Reaktionsenthalpie und die Gibbsche Enthalpie der Dehydratisierung von AmA, so lässt sich der Temperatureinfluss auf die Bildung von AA grob abschätzen. Aus den Standardbildungsenthalpien von AmA, AA und Wasser ^[84–86] ergibt sich die Standardreaktionsenthalpie der Dehydratisierung von AmA zu $+8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Reaktion ist daher energieneutral. Wegen der Wasserabspaltung sollte die Reaktionsentropie bei der Dehydratisierung von AmA zunehmen. Infolgedessen resultiert durch Temperaturerhöhung eine Abnahme der Gibbschen Enthalpie. Aus diesem Grund ist es zu erwarten, dass die Bildung von AA bei hohen Temperaturen begünstigt wird.

Als Beispiel sind in Abb. 4-1 die Verläufe des Umsatzes an AmA mit der Verweilzeit bei 23 MPa und verschiedenen Temperaturen gezeigt.

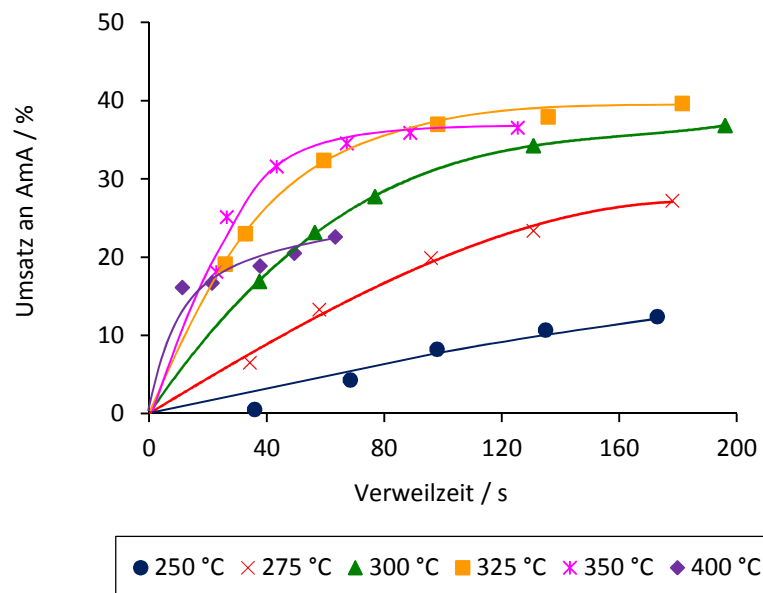


Abbildung 4-1: Umsätze an AmA bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Bei allen untersuchten Temperaturen nimmt der Umsatz an AmA mit der Verweilzeit bis zum Gleichgewichtsumsatz zu. Der Zeitpunkt, in dem das Reaktionsgleichgewicht eingestellt wird, verschiebt sich zu kleineren Verweilzeiten, je höher die Temperatur ist. Die Einstellung des Gleichgewichts lässt sich in diesem Fall bei 325 und 350 °C erkennen, wobei bei 325 °C dieser Zustand nach etwa 98 s und bei 350 °C nach etwa 67 s erreicht ist.

Aus Abb. 4-1 kann ebenfalls erkannt werden, dass der Umsatz an AmA kontinuierlich mit der Temperatur nur im nahkritischen Bereich (bis 350 °C) ansteigt. Im überkritischen Bereich (400 °C) nimmt dieser wieder deutlich ab. Zur anschaulichen Darstellung ist in Abb. 4-2 der Umsatz an AmA als Funktion der Temperatur bei zwei unterschiedlichen Verweilzeiten aufgetragen. Bei einer Verweilzeit von

37 s und 250 °C wird AmA noch nicht umgesetzt, während bei 350 °C ein Umsatz von 32 % erreicht wird. Erhöht man die Reaktionstemperatur auf 400 °C, nimmt der Umsatz an AmA einen Wert von 19 % an. Bei einer Verweilzeit von 63 s wird der gleiche Umsatzverlauf erhalten. Dieser steigt von 4 % bei 250 °C auf 35 % bei 350 °C an und fällt dann wieder auf 23 % bei 400 °C ab.

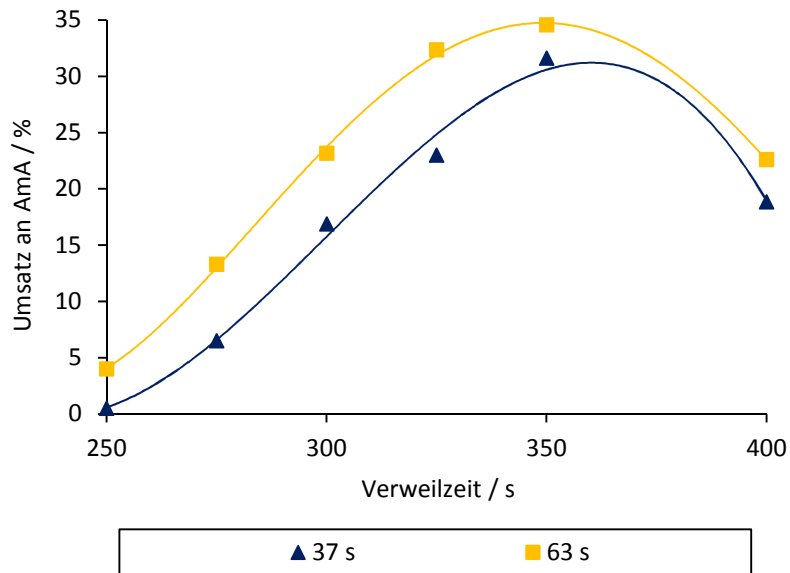
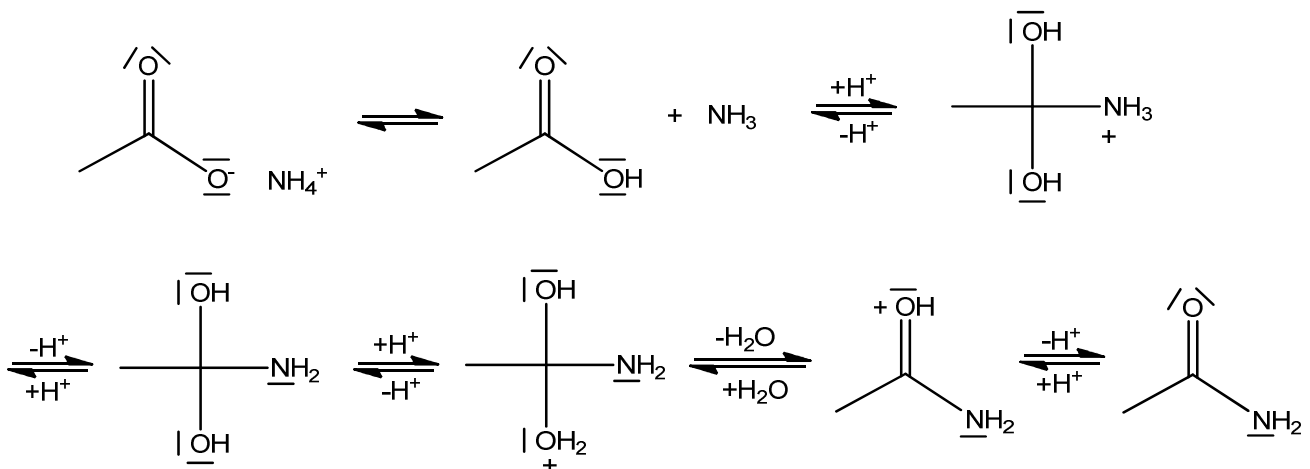


Abbildung 4-2. Umsätze an AmA bei 23 MPa als Funktion der Temperatur bei einer Verweilzeit von 37 und 63 s. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Das beobachtete Umsatzverhalten lässt sich durch den ionischen, sauerkatalysierten Reaktionsmechanismus der Dehydratisierung von AmA (Schema 4-2) erklären, welcher im nahkritischen Bereich dominiert, im überkritischen Bereich aufgrund der geringen Dissoziationskonstante von Wasser (Abschnitt 2.1.1.1) jedoch verhindert wird.



Schema 4-2: Reaktionsmechanismus der sauerkatalysierten Dehydratisierung von AmA zu AA.

In Abb. 4-3 sind die Verläufe der Selektivitäten an AA bei unterschiedlichen Temperaturen und Verweilzeiten für einen Druck von 23 MPa ersichtlich.

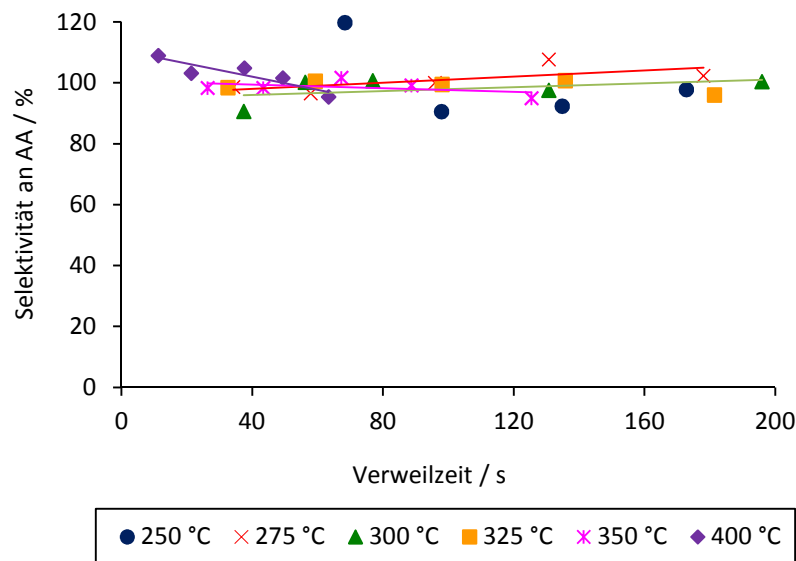


Abbildung 4-3: Selektivitäten an AA bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Bei allen Messungen liegt die Selektivität an AA im Bereich von ca. 100 %. Ausnahmeweise beträgt diese bei 250 °C und einer Verweilzeit von 70 s ca. 120 %. Der Grund liegt darin, dass bei diesen Bedingungen nur geringe Umsätze an AmA erhalten werden (0,5 bis 12 %), wodurch größere Fehler auftreten können.

4.1.2. Druckeinfluss

Die Ergebnisse zum Druckeinfluss zeigen, dass die Dehydratisierung von AmA zu AA im Rahmen der Fehlergrenze druckunabhängig ist. Die Umsatzverläufe bei 23 und 30 MPa liegen quasi auf einer gemeinsamen Kurve. In Abb. 4-4 sind als Beispiel die Umsätze an AmA bei 300 °C als Funktion der Verweilzeit abgebildet. Das gleiche Verhalten wird bei den anderen untersuchten Temperaturen ebenfalls beobachtet. Ein maximaler Umsatz an AmA bzw. eine maximale Ausbeute an AA von 37 % wird bei 350 °C und einer Verweilzeit von ca. 2 min erhalten.

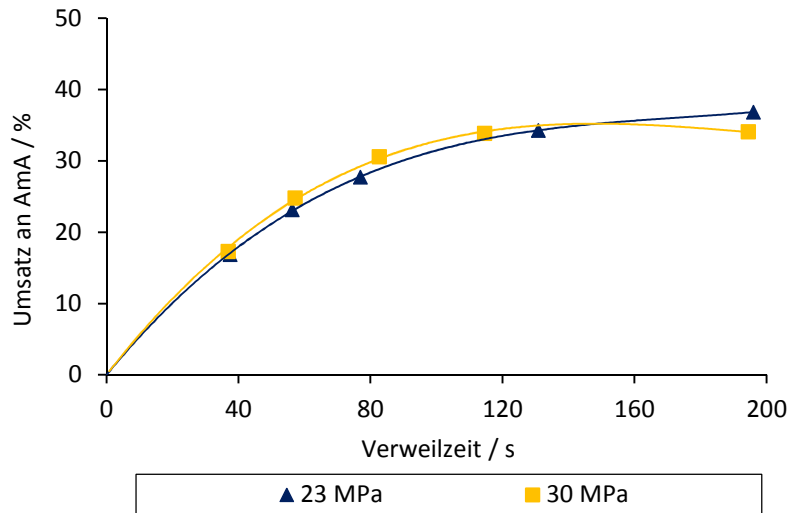


Abbildung 4-4: Umsätze an AmA bei 300 °C als Funktion der Verweilzeit bei 23 und 30 MPa. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

4.1.3. Konzentrationseinfluss

Da es sich bei der Dehydratisierung von AmA zu AA um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, wird hierbei der Einfluss der Anfangskonzentration an AmA auf die Bildung von AA untersucht. Die Versuche erfolgten bei einem Druck von 30 MPa und zwei unterschiedlichen Temperaturen von 250 und 325 °C mit einer Anfangskonzentration an AmA von 28 % (g g^{-1}). Abb. 4-5 zeigt ein Vergleich der Umsätze an AmA bei verschiedenen eingesetzten Anfangskonzentrationen.

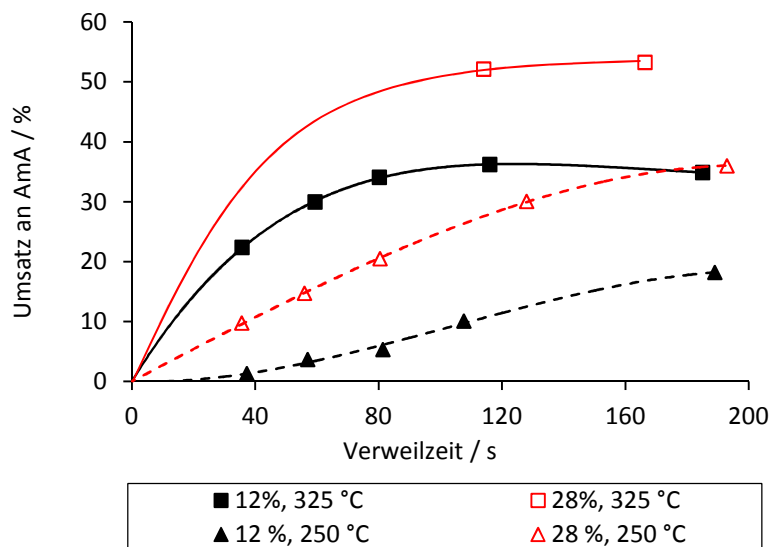


Abbildung 4-5: Umsätze an AmA als Funktion der Verweilzeit bei 30 MPa und verschiedenen Temperaturen und Anfangskonzentrationen. Die durchgezogenen und gestrichenen Linien dienen der optischen Führung.

Durch Erhöhung der Anfangskonzentration an AmA von 12 auf 28 % (g g^{-1}) nimmt der Umsatz infolge der Gleichgewichtsverschiebung signifikant zu. Bei 250 °C und einer Verweilzeit von 189 s wird der Umsatz an AmA verdoppelt (von 18 auf 35 %). Bei 325 °C und einer Verweilzeit von 160 s erreicht dieser einen Wert von 53 %, welches einer Erhöhung um 18 % entspricht. Es ist hierbei zu beachten, dass die Reaktorproben der Umsetzung der 28 %igen AmA-Lösung sich bei 325 °C aufgrund der Korrosion stark verfärbt. Nach dem Stehenlassen fällt ein oranger Niederschlag aus. Aus diesem Grund wurden nur zwei Messungen bei dieser Temperatur durchgeführt und die Konzentration von AmA wurde nicht weiter erhöht, damit der Reaktor nicht weiter belastet wird.



Abbildung 4-6: Reaktorprobe der Umsetzung einer 28 %igen AmA-Lösung bei 325 °C und 30 MPa.

4.1.4. Überprüfung des Wandeffektes

Es ist bekannt, dass unter nahkritischen Bedingungen Wasser und Essigsäure sehr korrosiv auf Edelstähle wirken. Um sicherzustellen, dass Korrosionsprodukte keinen Einfluss auf den Umsatz haben, wurden Versuche mit Zugabe von Nickel(II)-, Chrom(III)-, Eisen(II)- und Eisen(III)sulfat (200 ppm) bei 250 °C und 23 MPa durchgeführt. Es wurden die gleichen Ergebnisse wie bei den Versuchen ohne Zusätze erhalten, d.h. eventuell aus dem Reaktor ausgelöste Metallkationen üben keinen Einfluss auf die Umsetzung von AmA aus (Abb. 4-7).

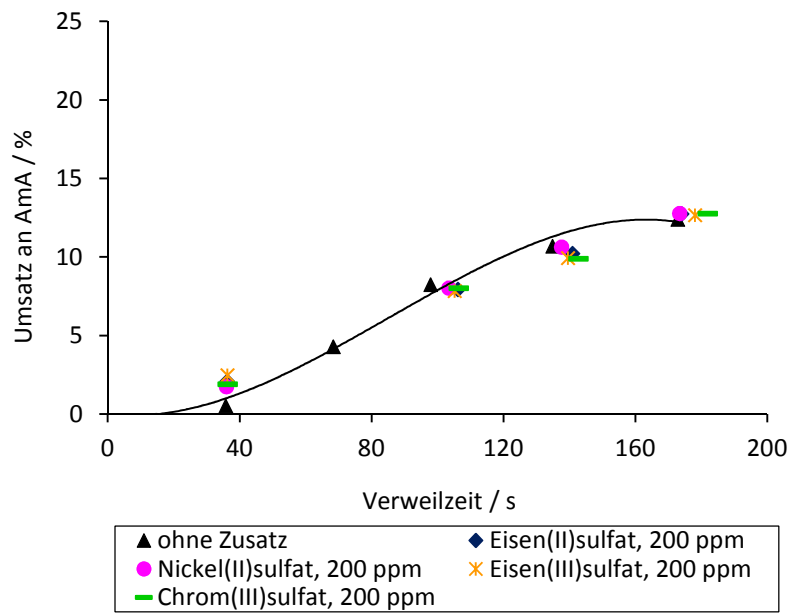


Abbildung 4-7: Umsätze an AmA bei 250 °C und 23 MPa ohne und mit Zugabe von Nickel(II)-, Chrom(III)-, Eisen(II)- und Eisen(III)sulfat. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

4.1.5. Bestimmung der Reaktionskinetik

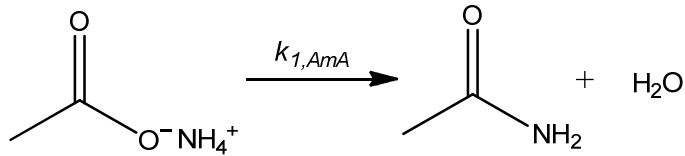
Zur kinetischen Auswertung müssen alle Konzentrationen, die mit Hilfe der HPLC ermittelt werden, unter Berücksichtigung der Dichte der Reaktionslösung bei den Reaktionsbedingungen korrigiert werden. Die Umrechnung erfolgt nach der folgenden Gleichung:

$$c_{\text{exp}} = \frac{c_{STP} \cdot \rho_{\text{exp}}}{\rho_{STP}} \quad (2)$$

wobei c_{exp} und ρ_{exp} die Konzentration der Substanz und die Dichte der Reaktionslösung bei den Reaktionsbedingungen sind, sowie c_{STP} und ρ_{STP} die Konzentration der Substanz und die Dichte der Reaktionslösung bei Standardbedingungen darstellen. Zur Annäherung wurde hierbei die Dichte der Reaktionslösung durch die Dichte von Wasser ersetzt.

Da Wasser in sehr großem Überschuss vorhanden ist, kann die zeitliche Änderung der Wasserkonzentration als vernachlässigbar angesehen und in die Geschwindigkeitskonstante mit einbezogen werden. Ohne Berücksichtigung der Rückreaktion und ausgehend von einer Reaktion pseudo 1. Ordnung bei kleinen Umsätzen ergibt sich für die Dehydratisierung von AmA (Schema 4-3) der durch Gleichung 3 beschriebene Konzentrationsverlauf:

$$c(\text{AmA}) = c_0(\text{AmA}) \exp(-k_{1,\text{AmA}} \tau) \quad (3)$$



Schema 4-3: Dehydratisierung von AmA zu AA (ohne Rückreaktion).

Hierbei ist $c(AmA)$ die verbleibende Konzentration von AmA, $c_0(AmA)$ die Anfangskonzentration von AmA, $k_{1,AmA}$ die Geschwindigkeitskonstante der Dehydratisierung von AmA zu AA und τ die Verweilzeit.

Nach Gleichung 3 lässt sich $k_{1,AmA}$ aus der Steigung der durch Auftragung von $\ln(c(AmA)/c_0(AmA))$ gegen die Verweilzeit erhaltenen Gerade ermitteln. In Abb. 4-8 sind die Graphen für die Messungen bei 23 MPa als Beispiele dargestellt. Hierbei sind nur die Messungen im nahkritischen Bereich von Interesse.

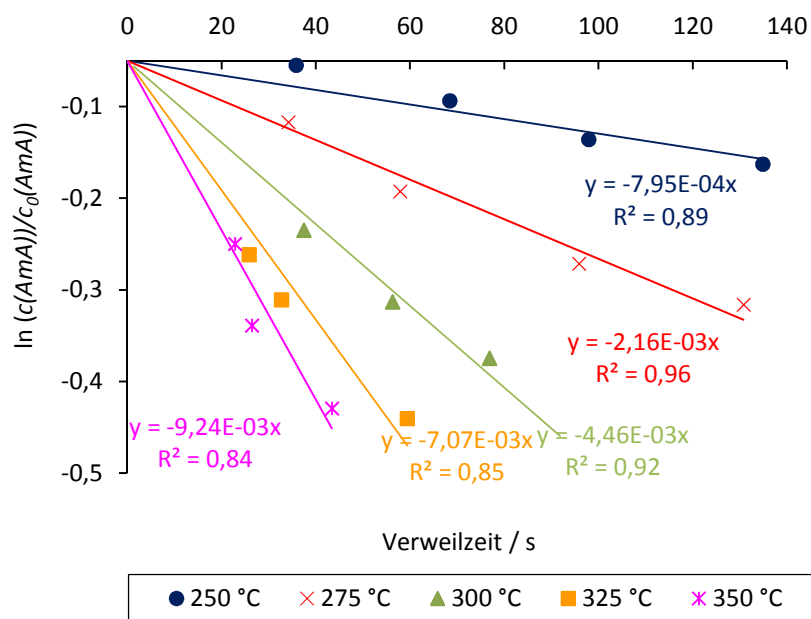


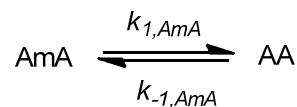
Abbildung 4-8: Auftragung von $\ln(c(AmA)/c_0(AmA))$ gegen die Verweilzeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{1,AmA}$ bei 23 MPa.

In Tab. 4-1 sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,AmA}$ bei 23 und 30 MPa zusammengestellt.

Tabelle 4-1: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,AmA}$ als Funktion des Druckes und der Temperatur.

p / MPa	$T / ^\circ\text{C}$	$k_{1,AmA} / \text{s}^{-1}$
23	250	7,95E-04
	275	2,16E-03
	300	4,46E-03
	325	7,07E-03
	350	9,24E-03
30	250	9,64E-04
	275	2,24E-03
	300	4,67E-03
	325	7,63E-03
	350	8,66E-03

Diese berechneten Werte wurden anschließend als Startwerte für die mathematische Modellierung eingesetzt, welche mit Hilfe des Programms Presto-Kinetik[®] erfolgte. Hierzu wurde das Reaktionsgleichgewicht mit einbezogen (Schema 4-4).



Schema 4-4: Reaktionsnetz zur Modellierung der experimentellen Daten der Dehydratisierung von AmA.

Die zeitlichen Konzentrationsverläufe von AmA und AA wurden an die experimentellen Daten angefitet, wobei die zu bestimmenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten die Rolle von variablen Parametern spielten. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den modellierten Kurven. Als Beispiel ist ein Vergleich der modellierten und experimentellen Konzentrationsverläufe für die Umsetzung von AmA bei 350 °C und 23 MPa in Abb. 4-9 gezeigt.

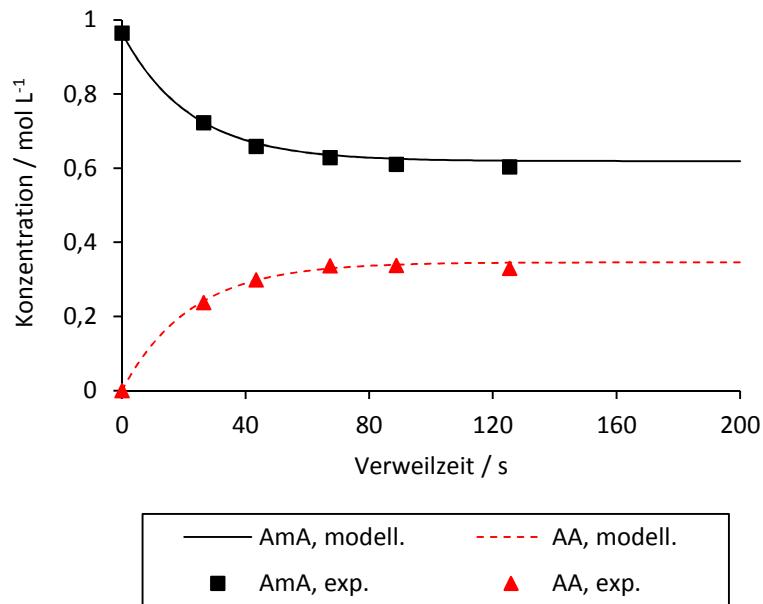


Abbildung 4-9: Umsetzung von AmA bei 350 °C und 23 MPa: Vergleich des modellierten und experimentellen Konzentrationsverlaufs von AmA und AA.

Die durch Modellierung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,AmA}$ und $k_{-1,AmA}$ bei 23 und 30 MPa sind in Tab. 4-2 angegeben und in Abb. 4-10 bzw. 4-11 miteinander verglichen.

Tabelle 4-2: Modellierte Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,AmA}$ und $k_{-1,AmA}$ als Funktion des Druckes und der Temperatur.

p / MPa	$T / ^\circ\text{C}$	$k_{1,AmA} / \text{s}^{-1}$	$k_{-1,AmA} / \text{s}^{-1}$
23	250	7,03E-04	1,63E-09
	275	2,21E-03	1,03E-03
	300	5,91E-03	9,73E-03
	325	1,07E-02	1,65E-02
	350	1,63E-02	2,91E-02
30	250	7,32E-04	1,00E-09
	275	2,34E-03	1,85E-03
	300	6,66E-03	1,13E-02
	325	1,25E-02	1,91E-02
	350	1,82E-02	3,03E-02

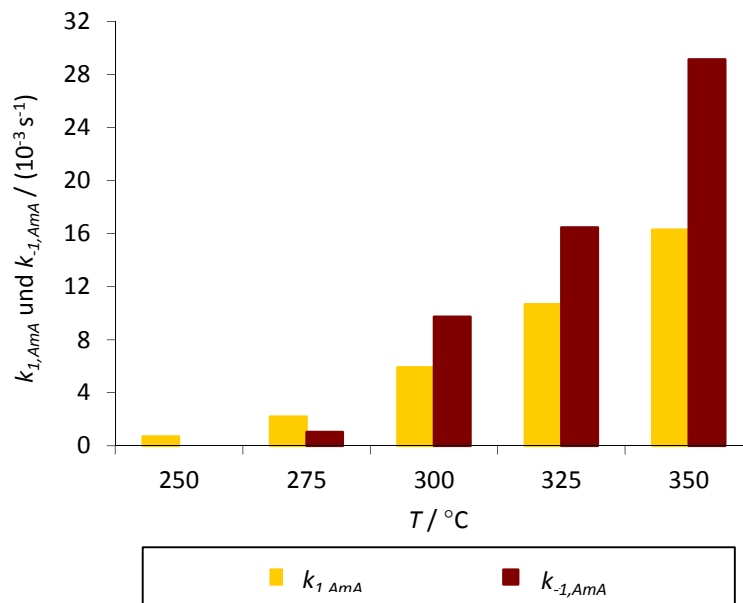


Abbildung 4-10: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,AmA}$ und $k_{-1,AmA}$ bei 23 MPa.

Aus Abb. 4-10 ist zu sehen, dass bei einem konstanten Druck sowohl die Geschwindigkeitskonstante $k_{1,AmA}$ der Hin- als auch die $k_{-1,AmA}$ der Rückreaktion mit der Temperatur zunimmt. Die Rückreaktion bzw. die Hydrolyse von AA zu AmA wird durch Temperaturerhöhung jedoch deutlich mehr begünstigt. Während $k_{-1,AmA}$ bei 250 und 275 °C kleiner als $k_{1,AmA}$ ist, ist diese ab 300 °C größer und bei 350 °C nahezu doppelt so groß wie $k_{1,AmA}$.

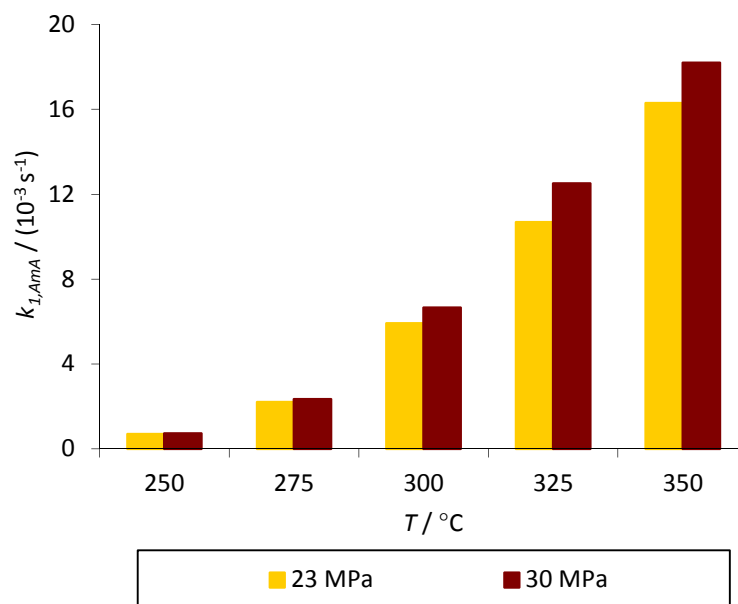


Abbildung 4-11: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,AmA}$ bei 23 und 30 MPa.

Der Druck hat nur geringe Wirkung auf die beiden Reaktionen. Durch Erhöhung des Drucks von 23 auf 30 MPa wird bei allen untersuchten Temperaturen ein kleiner Anstieg von $k_{1,AmA}$ beobachtet (Abb. 4-11). Für $k_{-1,AmA}$ gilt ebenfalls das gleiche Verhalten.

Aus den modellierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lassen sich für jede einzelne Reaktion eine Aktivierungsenergie E_A und ein präexponentieller Faktor k_0 durch die Arrhenius-Auftragung (Abb. 4-12) bestimmen. Hierzu wurden die $k_{-1,AmA}$ -Werte bei 250 °C nicht betrachtet. Da bei dieser Temperatur die Umsätze an AmA sehr gering sind (0,5 bis 12 %), werden so kleine Mengen an AA gebildet, dass die Rückreaktion nahezu nicht abläuft und somit $k_{-1,AmA}$ gegen Null (ca. 10^{-9} s^{-1}) geht.

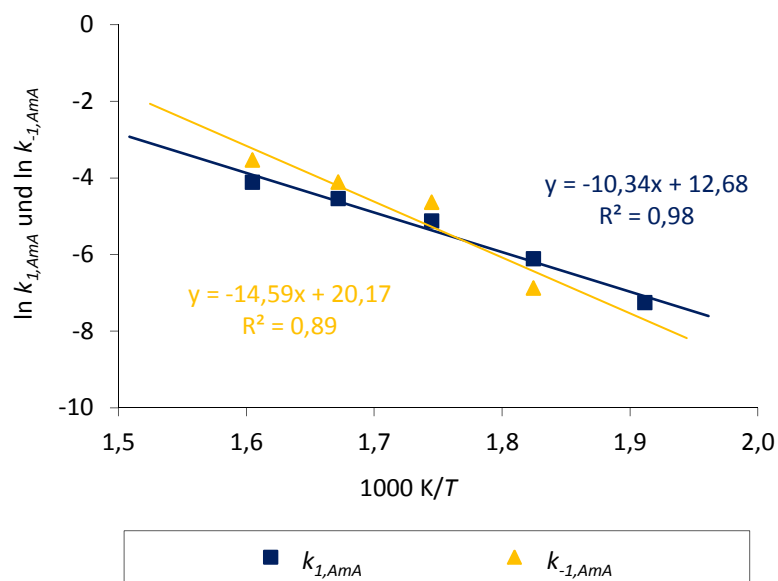


Abbildung 4-12: Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{A1,AmA}$ bzw. $E_{A-1,AmA}$ und des präexponentiellen Faktor $k_{01,AmA}$ bzw. $k_{0-1,AmA}$ bei 23 MPa.

Die erhaltenen Ergebnisse der Bestimmung der Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren sind in Tab. 4-3 zu finden. In Korrelation zu den Geschwindigkeitskonstanten sind die Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion vom Druck wenig beeinflusst. Die größeren Werte von $E_{A-1,AmA}$ im Vergleich zu $E_{A1,AmA}$ deuten darauf hin, dass die Rückreaktion stärker von der Temperatur abhängig ist als die Hinreaktion.

Tabelle 4-3: Die aus der Modellierung ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der Umsetzung von AmA.

p / MPa	$E_{A1,AmA} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$k_{01,AmA} / \text{s}^{-1}$	$E_{A-1,AmA} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$k_{0-1,AmA} / \text{s}^{-1}$
23	86	3,21E+05	121	5,75E+08
30	89	6,22E+05	102	1,51E+07

4.1.6. Verfahrenskonzept

Auf Grundlage der Erkenntnisse der Arbeit von Aras ^[21] und der vorliegenden Arbeit kann ein Verfahrenskonzept für die Herstellung von AN aus wässriger AmA-Lösung vorgeschlagen werden (Abb. 4-13). Hierbei wird die Feed-Lösung in zwei Strömungsrohrreaktoren oder einem Reaktor mit zwei unterschiedlich temperierten Bereichen bei 325 und 550 °C, 23 MPa umgesetzt, wobei der heiße Reaktorausstrag zum Aufwärmen des Feeds genutzt werden kann. In der ersten Stufe erfolgt die selektive Dehydratisierung von AmA zu AA. In der zweiten Stufe wird AA einerseits zum Zielprodukt AN weiter umgesetzt, andererseits reagiert wieder zu AmA (ES und NH₃) zurück. Die auf AmA bezogene Gesamtausbeute an AN beträgt ca. 15 %. Da keine Nebenprodukte gebildet werden, kann durch Rückführung von AA und AmA eine nahezu quantitative Umsetzung zu AN erreicht werden. Die Aufarbeitung des Reaktorausstrags erfolgt durch Rektifikation. Zunächst werden NH₃ und das AN/Wasser-Azeotrop von den Schwersiedern in Kolonne 1 getrennt. Die Abtrennung von NH₃ und Entwässerung von AN erfolgen durch Zweidruck-Rektifikation in den Kolonnen 2 und 3 ^[87]. Nach der Separation von AA und ES in Kolonne 4 werden diese zusammen mit dem NH₃ aus Kolonne 2 vor den Reaktor zurückgeführt.

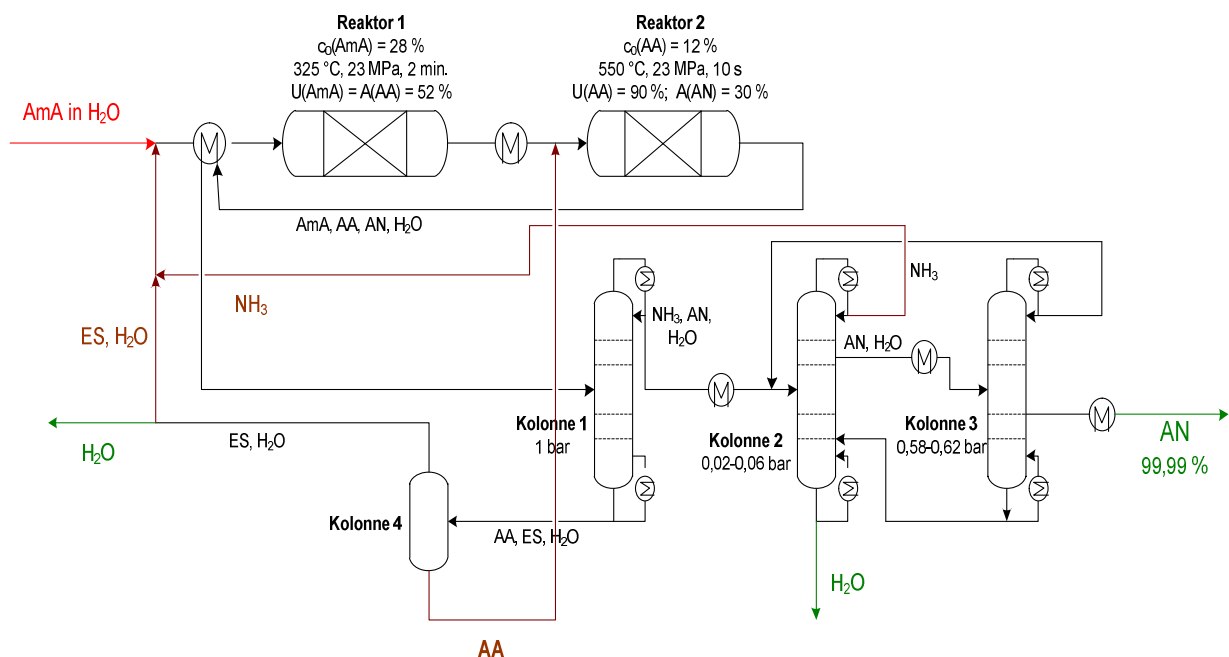
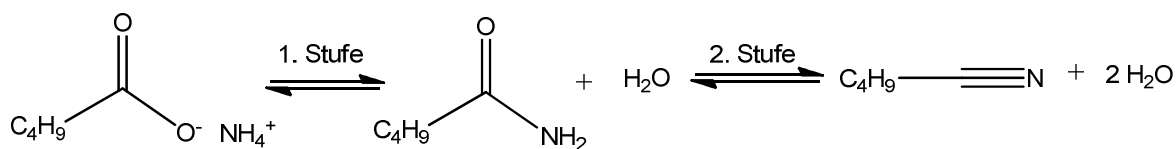


Abbildung 4-13: Verfahrenskonzept für die Herstellung von AN aus wässriger AmA-Lösung.

4.2. Valeronitril

Basierend auf die Ergebnisse der Untersuchungen zur Herstellung von AN aus AmA wurde die zweistufige Dehydratisierung von VAm (Ammoniumvalerat) zu VN (Valeronitril) erforscht (Schema 4-5).



Schema 4-5: Dehydratisierung von VAm über die Zwischenstufe VA zu VN.

Um festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen VN aus VA (Valeramid) überhaupt gebildet wird, wurde zuerst die Umsetzung von VA in nah- und überkritischem Wasser betrachtet.

4.2.1. Umsetzung von Valeramid

Ähnlich wie bei der Umsetzung von AA zeigten die Analytikergebnisse, dass VA in nah- und überkritischem Wasser einerseits zu VN dehydratisiert, andererseits zu VS und NH_3 (VAm) hydrolysiert wird. Aufgrund der entstehenden breiten Signale der untersuchten Substanzen (VS, VA und VN) können die Messfehler bei der Auswertung der Chromatogramme bis zu 7 % betragen.

4.2.1.1. Temperatureinfluss

Die Umsetzung von VA wurde unter sowohl nah- als auch überkritischen Bedingungen durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde von 300 bis 510 °C, der Reaktionsdruck von 23 bis 30 MPa und die Verweilzeit von 4 bis 183 s variiert. Wegen der geringen Löslichkeit von VS und VN in Wasser wurde zur Untersuchung eine 0,5 %ige (g g^{-1}) VA-Lösung verwendet, um die Bildung von heterogener Mischung innerhalb sowie außerhalb des Reaktors zu vermeiden.

Nach der Untersuchung des Temperatureinflusses zeigt sich durch die Erhöhung der Temperatur ein Anstieg des Umsatzes sowohl im nah- als auch im überkritischen Bereich. Allerdings ist eine signifikante VN-Bildung erst im überkritischen Bereich (über 400 °C) zu sehen. Deswegen werden im Folgenden nur die Ergebnisse der Versuche bei 430 bis 510 °C diskutiert. Abb. 4-14 stellt die Umsätze an VA bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen dar.

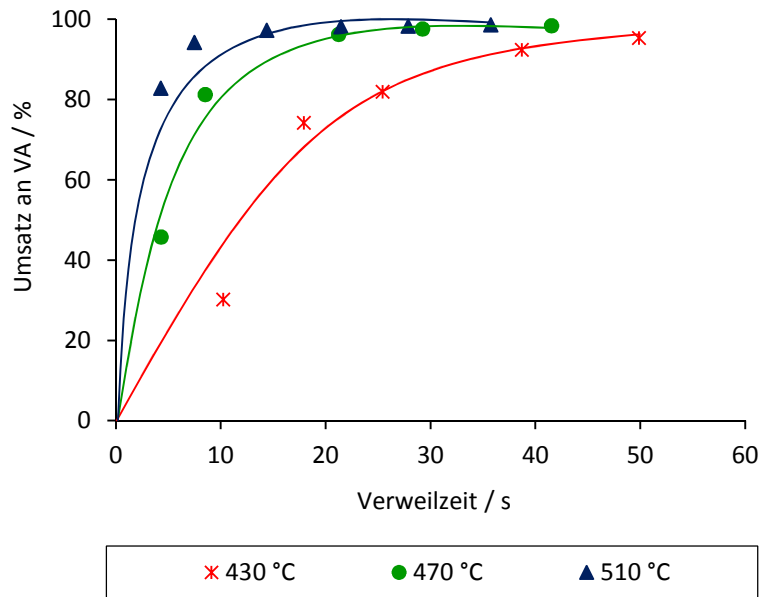


Abbildung 4-14: Umsätze an VA bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Es ist zu sehen, dass VA schnell abreagiert und der Umsatz mit der Temperatur zunimmt. Bei 23 MPa und 430 °C wird eine nahezu vollständige Umsetzung von VA (95 %) nach ca. 50 s erhalten. Bei 510 °C wird dieser Umsatz bereits nach ca. 7 s erreicht. Dieses Umsatzverhalten wird bei den anderen untersuchten Drücken ebenfalls beobachtet.

Anders als AN wurde bei der Umsetzung von VA keine Zunahme der Selektivität an VN mit steigender Temperatur gesehen. Bei allen untersuchten Temperaturen im überkritischen Bereich sind diese nahezu gleich. Als Beispiel ist in Abb. 4-15 die Selektivität an VN gegen die Verweilzeit bei 23 MPa und verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Hierbei sinkt die Selektivität an VN mit der Temperatur leicht ab, welches durch die Messfehler verursacht werden kann. Bei den anderen Drücken liegen alle Kurve quasi aufeinander.

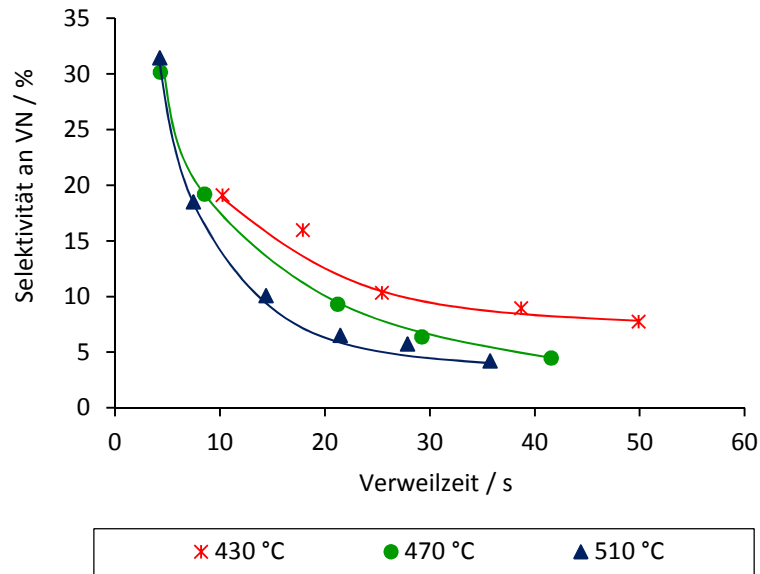


Abbildung 4-15: Selektivitäten an VN bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Da es sich hierbei um eine Parallelreaktion handelt, ist zu erwarten, dass die Selektivitäten an VN und VS während der Umsetzung konstant bleiben. Allerdings kann man aus Abb. 4-15 erkennen, dass die Selektivität an VN bei allen Temperaturen mit der Verweilzeit kontinuierlich abnimmt. So beträgt beispielsweise bei 430 °C und einer Verweilzeit von 10 s die Selektivität an VN 19 %, während bei einer Verweilzeit von 50 s diese auf 8 % abfällt.

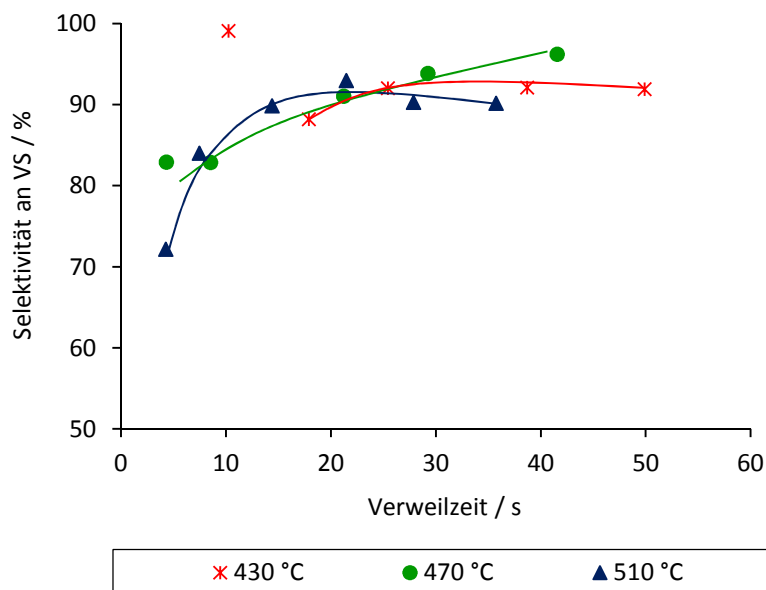


Abbildung 4-16: Selektivitäten an VS bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen (weitere Erläuterung siehe Text). Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Dementsprechend wird ein Anstieg der Selektivität an VS mit der Verweilzeit erhalten (Abb. 4-16). Der Grund dafür liegt in der Zersetzung von VS (Abschnitt 2.4.1), wodurch das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite von VS verschoben wird. Die große Selektivität an VS von 99 % bei 23 MPa, 430 °C und einer Verweilzeit von 10 s wurde durch die Messfehler verursacht.

In Abb. 4-17 sind die Ausbeuten an VN bei 23 MPa, verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten ersichtlich. Bei einer Verweilzeit kleiner als 10 s nimmt die Ausbeute an VN deutlich mit der Temperatur zu. Infolge der Zersetzung von VS wird ein Abfall der Ausbeute an VN mit der Verweilzeit bei allen untersuchten Temperaturen resultiert und bei längeren Verweilzeiten nimmt diese mit der Temperatur ab.

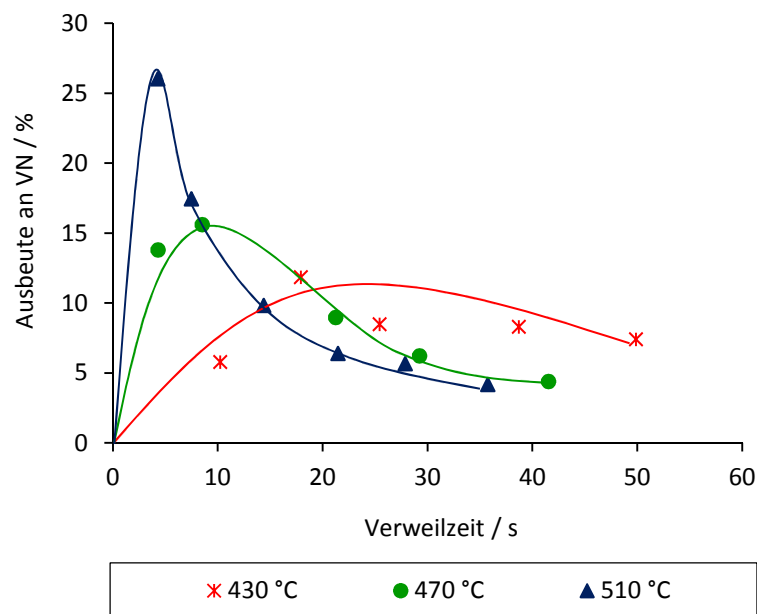


Abbildung 4-17: Ausbeuten an VN bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Die maximale Selektivität und Ausbeute an VN werden bei 23 MPa, 510 °C und einer Verweilzeit von 4 s erhalten. Diese betragen jeweils 31 und 26 %, wobei ein entsprechender Umsatz an VA von 83 % erreicht wird. Der größer als 95 % TRC-Wert bei diesen Bedingungen deutet auf keine Zersetzung von VS hin.

4.2.1.2. Druckeinfluss

Aus den Ergebnissen der Untersuchung des Druckeinflusses auf die Dehydratisierung von VA in überkritischem Wasser ist zu sehen, dass der Umsatz an VA mit steigendem Druck abnimmt. Als Beispiel sind in Abb. 4-18 die Umsatzverläufe von VA als Funktion der Verweilzeit bei 430 °C und verschiede-

nen Drücken dargestellt. Hierbei verringert sich der Umsatz an VA durch eine Druckerhöhung von 23 auf 30 MPa je nach der Verweilzeit (7 bis 62 s) um ca. 15 bis 41 %. Bei 470 und 510 °C wird das gleiche Umsatzverhalten beobachtet.

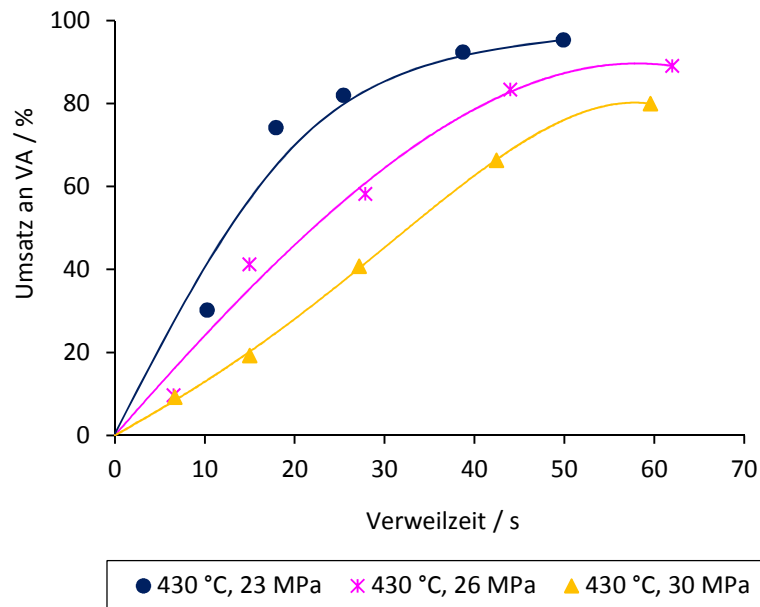


Abbildung 4-18: Umsätze an VA bei 430 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Die Auftragung der Selektivität an VN gegen die Verweilzeit bei 430 °C und verschiedenen Drücken ist in Abb. 4-19 abgebildet. Bei 26 und 30 MPa und einer Verweilzeit von 7 s sind die Umsätze an VA zu klein (< 10 %). Die gebildeten Mengen an VN sind daher so gering, dass eine quantitative Auswertung nicht möglich ist. In Abb. 4-19 sind diese auf null gesetzt. Anders als der Umsatz an VA ändert sich die Selektivität an VN durch Druckvariation nahezu nicht. Die absoluten Abweichungen zwischen den Messwerten bei zwei unterschiedlichen Drücken betragen maximal ca. 5 % und liegen somit im Messfehlerbereich.

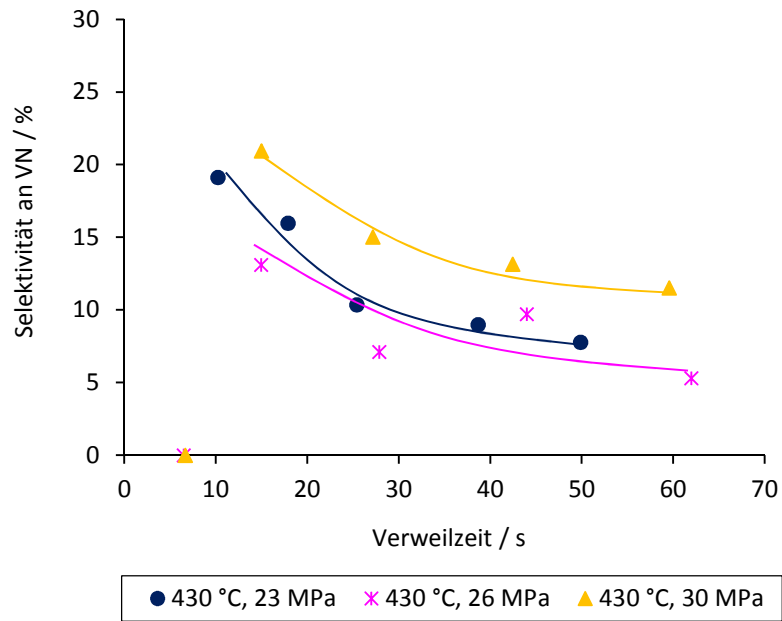


Abbildung 4-19: Selektivitäten an VN bei 430 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Die aus den Umsätzen und Selektivitäten resultierenden Ausbeuten an VN zeigen ebenfalls keine deutliche Änderung mit dem Druck (Abb. 4-20).

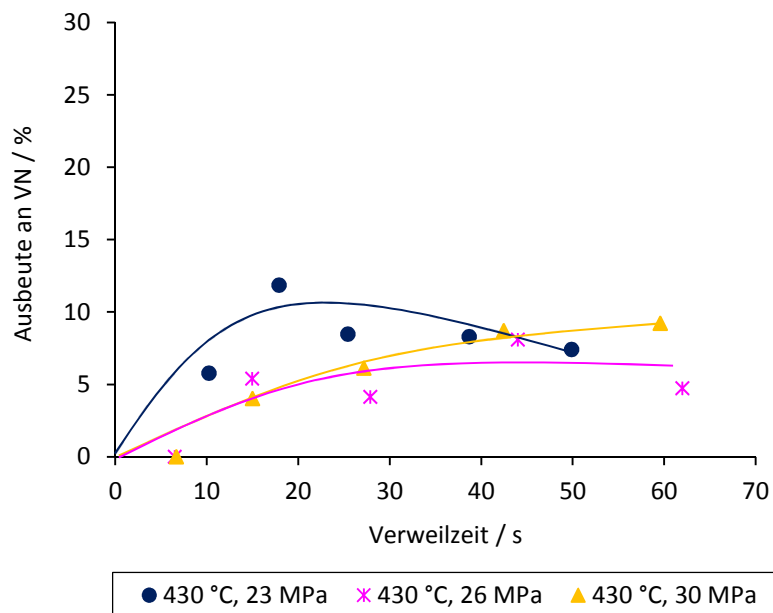


Abbildung 4-20: Ausbeuten an VN bei 430 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

4.2.1.3. Konzentrationseinfluss

Um den Einfluss der Konzentration zu überprüfen, wurden zusätzlich Versuche mit einem Anteil von 1 und 4 % (g g^{-1}) VA bei 23 MPa und 430 bis 470 °C durchgeführt. Aufgrund der geringen Löslichkeit von VN und VS wurden höhere Konzentrationen nicht angesetzt. Abb. 4-21 und 4-22 stellen als Beispiele die Verläufe des Umsatzes an VA und der Selektivität an VN bei 430 °C in Abhängigkeit von Verweilzeit und Anfangskonzentration an VA dar. Daraus lässt sich erkennen, dass die Anfangskonzentration an VA die Umsetzung nicht beeinflusst. Alle Umsatz- sowie Selektivitätskurven der drei unterschiedlichen Konzentrationen liegen quasi aufeinander.

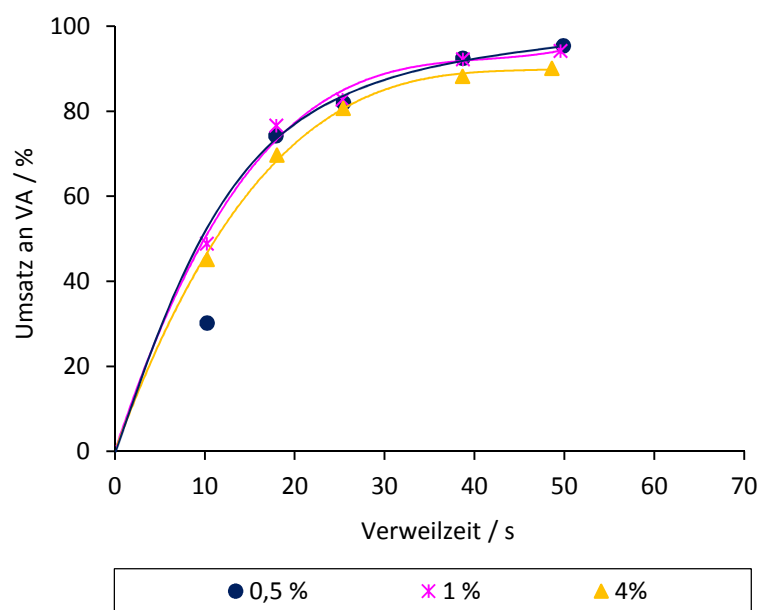


Abbildung 4-21: Umsätze an VA bei 430 °C und 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Anfangskonzentration von VA. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

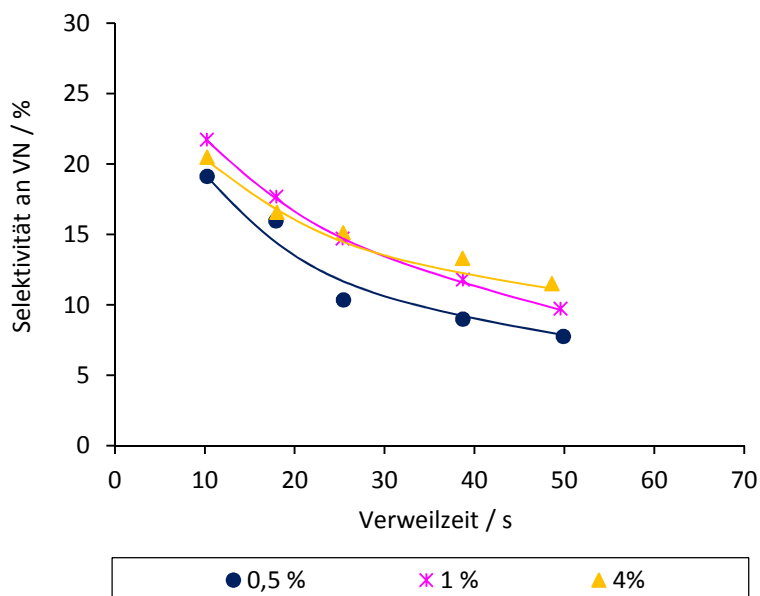
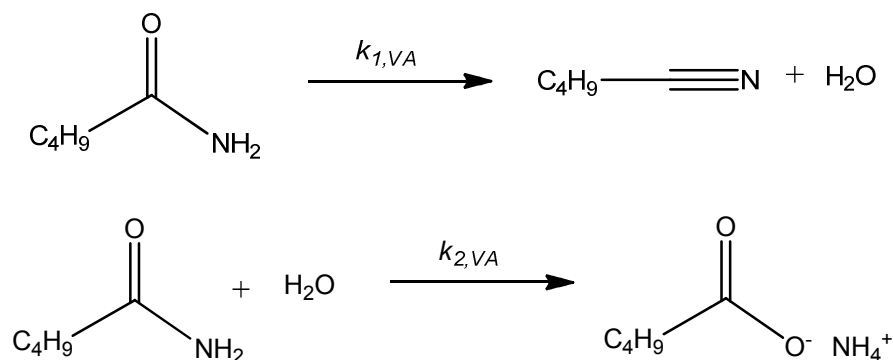


Abbildung 4-22: Selektivitäten an VN bei 430 °C und 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Anfangskonzentration von VA. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

4.2.1.4. Bestimmung der Reaktionskinetik

Die Bestimmung der Reaktionskinetik der Umsetzung von VA erfolgte analog der Umsetzung von AmA (Abschnitt 4.1.5). Zur Ermittlung der Startwerte für die mathematische Modellierung wurde zuerst die effektive Geschwindigkeitskonstante der Umsetzung von VA $k_{eff,VA}$ ermittelt, welche der Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Dehydratisierung $k_{1,VA}$ und der Hydrolyse von VA $k_{2,VA}$ entspricht.



Schema 4-6: Dehydratisierung und Hydrolyse von VA zu VN und VS bzw. VAm (ohne Rückreaktionen).

Unter Annahme der Reaktionen 1. Ordnung und ohne Rück- und Zersetzungsreaktionen (Schema 4-6) lässt sich die Mengenbilanz der Umsetzung von VA nach Gleichung 4 beschreiben:

$$c(VA) = c_0(VA) \exp(-k_{eff,VA} \tau) \quad (4)$$

wobei $c(VA)$ die verbleibende Konzentration von VA, $c_0(VA)$ die Anfangskonzentration von VA, $k_{eff,VA}$ die effektive Geschwindigkeitskonstante der Umsetzung von VA ($k_{eff,VA} = k_{1,VA} + k_{2,VA}$) und τ die Verweilzeit ist.

Durch Auftragung von $\ln(c(VA)/c_0(VA))$ gegen die Verweilzeit wird $k_{eff,VA}$ ermittelt (Abb. 4-23). Die erhaltenen Ergebnisse befinden sich in Tab. 4-4.

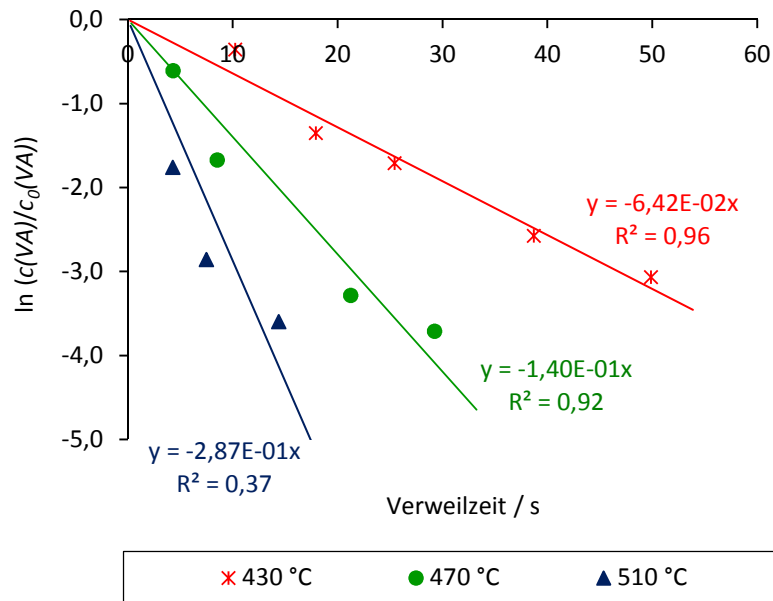


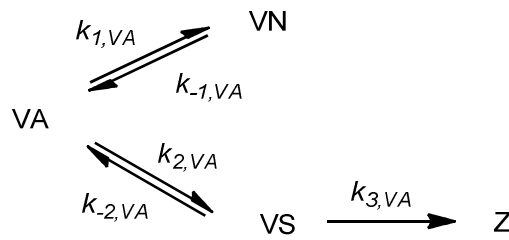
Abbildung 4-23: Auftragung von $\ln(c(VA)/c_0(VA))$ gegen die Verweilzeit zur Bestimmung der effektiven Geschwindigkeitskonstante $k_{eff,VA}$ bei 23 MPa.

Tabelle 4-4: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten $k_{eff,VA}$ als Funktion des Druckes und der Temperatur.

p / MPa	$T / ^\circ\text{C}$	$k_{eff,VA} / \text{s}^{-1}$
23	430	6,42E-02
	470	1,40E-01
	510	2,87E-01
26	430	3,65E-02
	470	1,17E-01
	510	2,38E-01
30	430	2,52E-02
	470	1,08E-01
	510	1,87E-01

Anhand des in Schema 4-7 dargestellten Reaktionsnetzes wurden die experimentellen Daten der Umsetzung von VA in überkritischem Wasser modelliert. Hierbei wurde das Gleichgewicht zwischen VA,

VN und VS sowie die Zersetzung von VS berücksichtigt. Es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den modellierten Kurven erhalten (Abb. 4-24).



Schema 4-7: Reaktionsnetz zur Modellierung der experimentellen Daten der Umsetzung von VA.

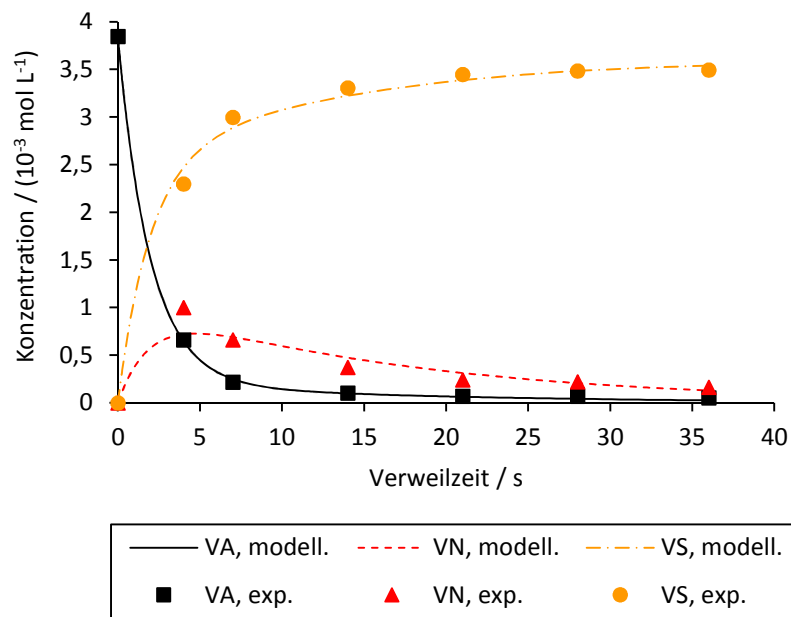


Abbildung 4-24: Umsetzung von VA bei 510 °C und 23 MPa: Vergleich des modellierten und experimentellen Konzentrationsverlaufs von VA, VN und VS.

In Tab. 4-5 sind die durch Modellierung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Dehydratisierung von VA zu VN ($k_{1,VA}$ und $k_{-1,VA}$), der Hydrolyse von VA zu VS ($k_{2,VA}$ und $k_{-2,VA}$) und der Zersetzung von VS ($k_{3,VA}$) zusammengestellt.

Tabelle 4-5: Modellierte Geschwindigkeitskonstanten der Dehydratisierung von VA zu VN ($k_{1,VA}$ und $k_{-1,VA}$), der Hydrolyse von VA zu VS ($k_{2,VA}$ und $k_{-2,VA}$) und der Zersetzung von VS ($k_{3,VA}$) als Funktion des Druckes und der Temperatur.

p / MPa	$T / ^\circ\text{C}$	$k_{1,VA} / \text{s}^{-1}$	$k_{-1,VA} / \text{s}^{-1}$	$k_{2,VA} / \text{s}^{-1}$	$k_{-2,VA} / \text{s}^{-1}$	$k_{3,VA} / \text{s}^{-1}$
23	430	9,63E-03	1,64E-02	6,12E-02	8,37E-12	1,18E-03
	470	4,94E-02	6,19E-02	1,68E-01	1,69E-11	1,00E-03
	510	1,28E-01	8,55E-02	3,56E-01	1,00E-10	1,36E-03
26	430	3,86E-03	1,65E-02	3,29E-02	1,32E-12	2,86E-06
	470	1,21E-02	1,69E-02	1,06E-01	3,16E-11	1,00E-03
	510	1,17E-01	8,03E-02	2,47E-01	4,16E-11	3,37E-03
30	430	3,53E-03	1,00E-02	2,01E-02	3,03E-12	2,94E-08
	470	2,09E-02	1,70E-02	8,46E-02	4,56E-11	8,14E-03
	510	5,10E-02	2,29E-02	1,52E-01	2,14E-11	8,85E-03

Aus Tab. 4-5 ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeitskonstante $k_{2,VA}$ der Rückreaktion von VS zu VA 9 bis 10 Größenordnungen kleiner als die anderen ist. Diese Reaktion spielt daher keine Rolle bei der Umsetzung von VA unter überkritischen Bedingungen und kann vernachlässigt werden. Außer der zwei sehr geringen Werte bei 430 °C, 26 und 30 MPa ändert sich die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung von VS $k_{3,VA}$ mit der Temperatur nahezu nicht.

In Abb. 4-25 und 4-26 sind die graphischen Darstellungen der Geschwindigkeitskonstante $k_{1,VA}$ und $k_{2,VA}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Druck ersichtlich. Wie zu erwarten, steigen beide Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Temperatur an. Die Zunahme der Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse mit der Temperatur im überkritischen Bereich, trotz der geringen Dissoziationskonstante von Wasser, lässt sich auf den von *Klein* vorgeschlagenen, homolytischen Reaktionsmechanismus zurückführen. Die hier vorliegenden Wassercluster greifen direkt am elektrophilen Carbonylkohlenstoff des Amidmoleküls an. Je höher die Temperatur ist, desto kleiner ist die Dichte von Wasser, wodurch eine höhere Konzentration an freien OH-Gruppen für die nukleophile Addition von Wasser zur Verfügung steht und somit die Umsetzung begünstigt wird (Abschnitt 2.4.1). Für die Dehydratisierung gibt es jedoch noch keine genaue Erklärung. Diese könnte durch den direkten Angriff von Wasser ebenfalls erfolgen. Allerdings kann ein radikalischer Mechanismus hierbei nicht ausgeschlossen werden. Aus Abb. 4-25 und 4-26 lässt sich auch erkennen, dass die Hydrolyse von VA zu VS schneller als die Dehydratisierung zu VN abläuft, wobei bei gleichen Reaktionsbedingungen (430 bzw. 470 °C) die Geschwindigkeitskonstante $k_{2,VA}$ eine Größenordnung größer als $k_{1,VA}$ ist. Dies führt zu den größeren erhaltenen Selektivitäten an VS bei allen Messungen.

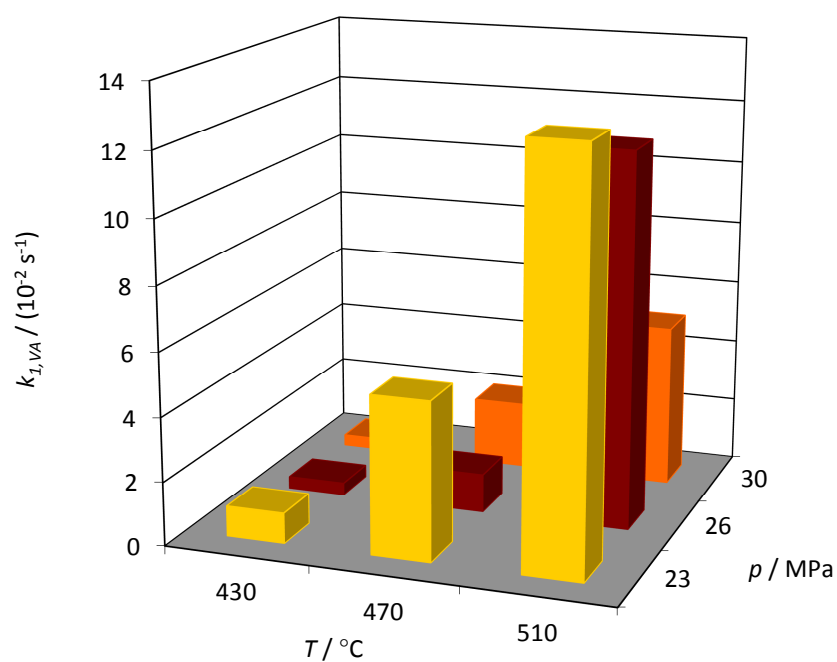


Abbildung 4-25: Geschwindigkeitskonstante $k_{1,VA}$ der Dehydratisierung von VA zu VN in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.

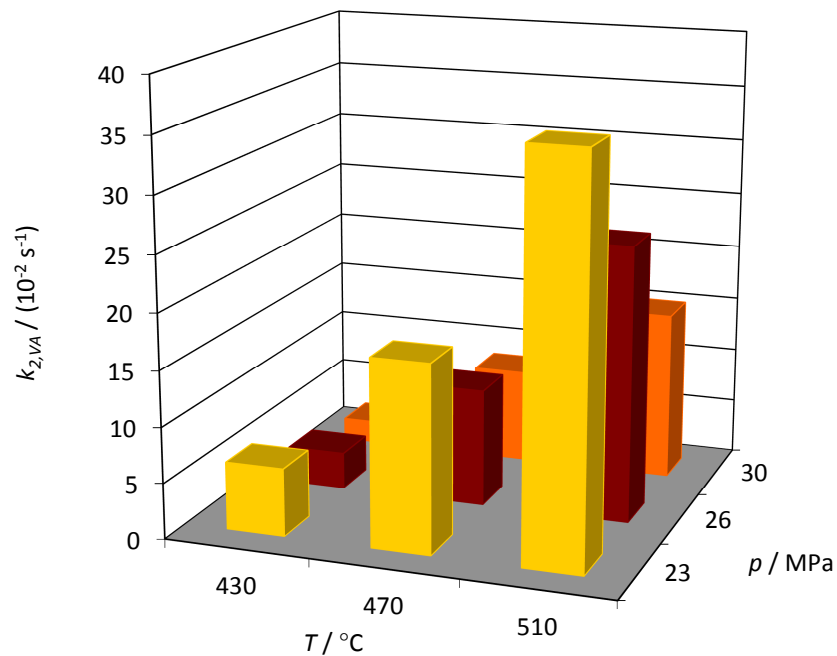


Abbildung 4-26: Geschwindigkeitskonstante $k_{2,VA}$ der Hydrolyse von VA zu VS in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.

In Abb. 4-27 ist die Geschwindigkeitskonstante der Dehydratisierung von VA zu VN $k_{1,VA}$ mit der der Hydrolyse von VN zu VA $k_{-1,VA}$ (Rückreaktion) bei 23 MPa verglichen. Es zeigt sich, dass die Dehydrati-

sierung von VA stärker von der Temperatur beeinflusst wird als die Hydrolyse von VN. Während bei 430 und 470 °C $k_{1,VA}$ kleiner als $k_{-1,VA}$ ist, gilt bei 510 °C das Umgekehrte.

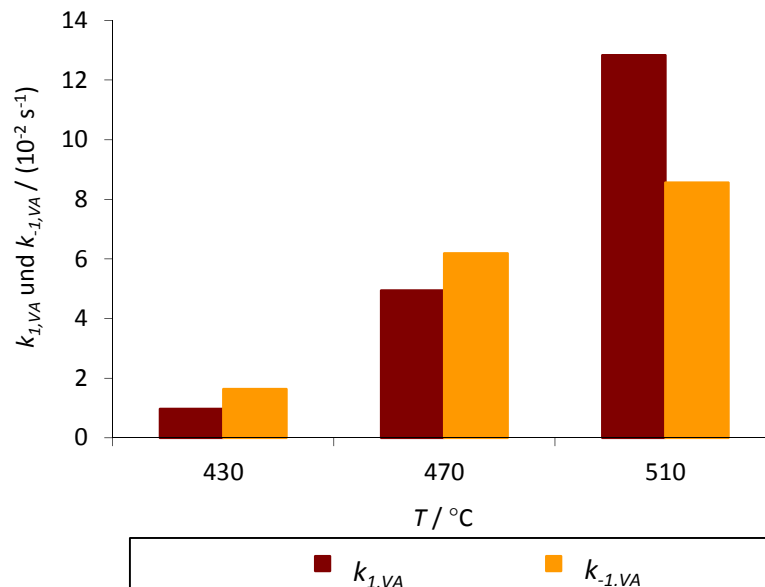


Abbildung 4-27: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,VA}$ und $k_{-1,VA}$ bei 23 MPa.

Die Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{A1,VA}$ und des präexponentiellen Faktor $k_{01,VA}$ der Dehydratisierung von VA zu VN bei verschiedenen Drücken ist als Beispiel in Abb. 4-28 dargestellt.

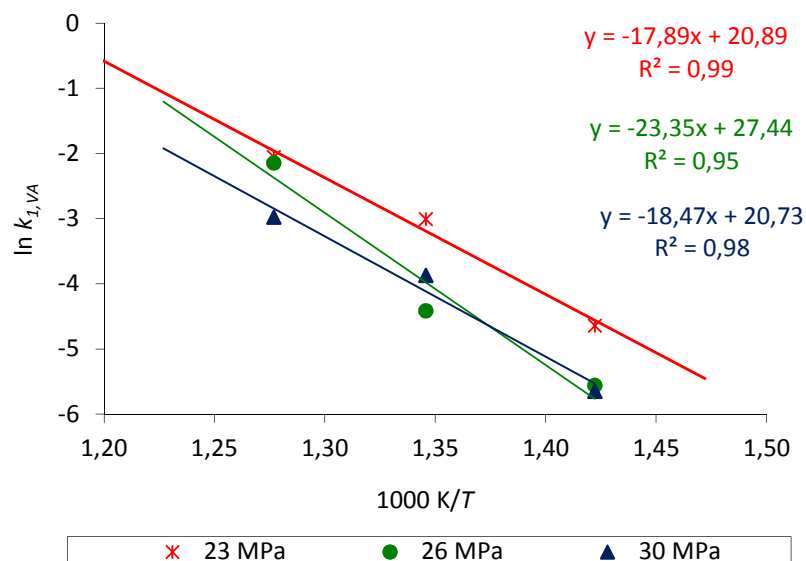


Abbildung 4-28: Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{A1,VA}$ und des präexponentiellen Faktor $k_{01,VA}$ bei verschiedenen Drücken.

Die ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der Umsetzung von VA in überkritischem Wasser sind in Tab. 4-6 angegeben. Hierbei wurden nur die Dehydratisierung von VA zu VN, die Hydrolyse von VN zu VA und die Hydrolyse von VA zu VS betrachtet. Während $E_{A2,VA}$ druckunabhängig ist, zeigen $E_{A1,VA}$ und $E_{A-1,VA}$ keine eindeutige Tendenz. Der Wert von $E_{A1,VA}$ bei 26 MPa bzw. $E_{A-1,VA}$ bei 30 MPa weicht ca. 45 kJ mol^{-1} von den Werten bei den anderen Drücken ab. Da bei dieser graphischen Bestimmung nur drei Messpunkte für jede Auftragung verwendet wurden, können die auftretenden Folgefehler groß sein.

Tabelle 4-6: Die aus der Modellierung ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der Umsetzung von VA.

p / MPa	$E_{A1,VA} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$k_{01,VA} / \text{s}^{-1}$	$E_{A-1,VA} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$k_{0-1,VA} / \text{s}^{-1}$	$E_{A2,VA} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$k_{02,VA} / \text{s}^{-1}$
23	149	$1,18\text{E}+09$	96	$2,50\text{E}+05$	101	$2,04\text{E}+06$
26	194	$8,02\text{E}+11$	90	$5,70\text{E}+04$	115	$1,30\text{E}+07$
30	148	$4,09\text{E}+08$	48	$3,55\text{E}+01$	113	$6,39\text{E}+06$

4.2.2. Umsetzung von Ammoniumvalerat bzw. Valeriansäure/Ammoniak-Mischung

Da VAm nicht zu kaufen ist, wurde zur Untersuchung der Umsetzung von VAm in nah- und überkritischem Wasser eine Mischung aus VS und NH_3 mit einem Molverhältnis von 1:1 eingesetzt. Das dadurch entstehende VAm erhöht die Löslichkeit von VS in Wasser. Bei allen Versuchen beträgt die angesetzte Konzentration von VS 10 % (g g^{-1}). Genauso wie die Umsetzung von AmA wurden die Messungen bei 23 und 30 MPa, 250 bis 400 °C und einer Verweilzeit von 13 bis 180 s durchgeführt. Die Konzentration von VS wurde aufgrund der geringen Löslichkeit von VN und zur Vermeidung der Bildung von heterogener Mischung nicht weiter erhöht.

4.2.2.1. Temperatureinfluss

In nah- und überkritischem Wasser verhält sich VAm völlig ähnlich wie AmA. Abb. 4-29 stellt die Umsätze an VAm als Funktion der Verweilzeit bei 23 MPa und verschiedenen Temperaturen dar. Bei einer konstanten Temperatur und einem konstanten Druck nimmt der Umsatz an VAm kontinuierlich mit der Verweilzeit bis zur Gleichgewichtseinstellung zu. Die Umsetzung verläuft unter nahkritischen Bedingungen (bis 350 °C) bevorzugt, wobei der Umsatz mit zunehmender Temperatur ansteigt. Die Reaktorproben bei 325 und 350 °C haben gelbe Farbe. Erreicht die Reaktionstemperatur den überkritischen Bereich (375 bis 400 °C), wird der Umsatz an VAm verringert und sinkt mit der Temperatur ab.

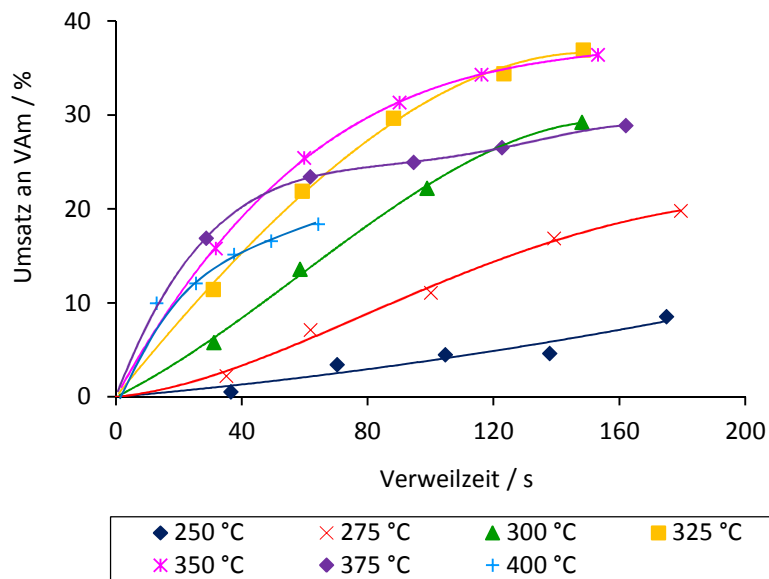


Abbildung 4-29: Umsätze an VAm bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Der Temperatureinfluss auf die Umsetzung von VAm in nah- und überkritischem Wasser lässt sich in Abb. 4-30 deutlicher erkennen. Durch die Temperaturerhöhung von 250 auf 350 °C steigt der Umsatz an VAm bei ca. 37 s Verweilzeit von 1 auf 16 % an, um dann bei 375 und 400 °C nahezu unverändert zu bleiben. Bei einer Verweilzeit von ca. 64 s nimmt dieser stetig mit der Temperatur bis zu einem Maximum von 25 % bei 350 °C zu und anschließend verringert sich auf 18 % bei 400 °C.

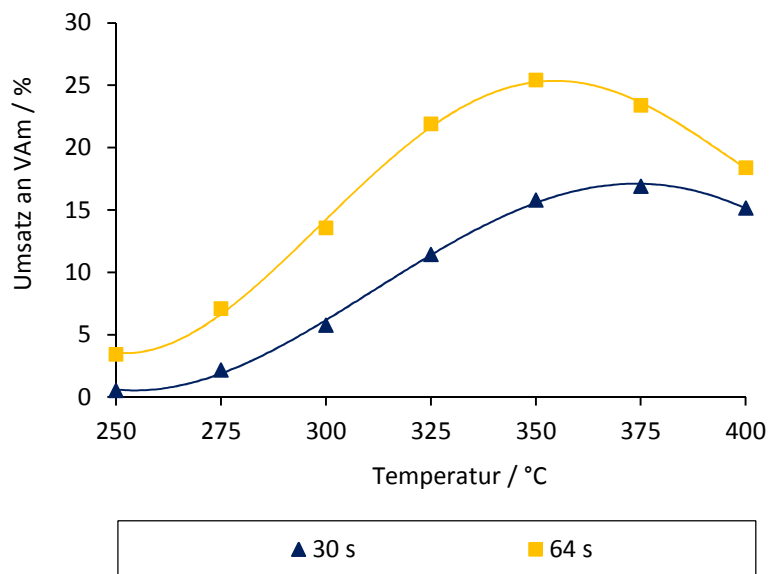


Abbildung 4-30: Umsätze an VAm bei 23 MPa als Funktion der Temperatur bei einer Verweilzeit von 30 und 64 s. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Bei den untersuchten Reaktionsbedingungen wurde festgestellt, dass VA als das einzige Produkt der Umsetzung von VAm entsteht. Die Selektivitäten an VA liegen dementsprechend bei allen Messungen im Bereich von 100 bis 110 %. Die Abweichungen liegen im Messfehlerbereich.

4.2.2.2. Druckeinfluss

Zur Untersuchung des Druckeinflusses auf die Umsetzung von VAm wurden die Ergebnisse der Versuche bei 23 und 30 MPa miteinander verglichen. Es lässt sich erkennen, dass der Umsatz an VAm mit dem Druck leicht zunimmt. Als Beispiel sind die Umsätze an VAm in Abhängigkeit von Verweilzeit bei 350 °C und den zwei untersuchten Drücken in Abb. 4-31 gezeigt. Durch die Erhöhung des Druckes um 7 MPa vergrößert sich der Umsatz je nach der Verweilzeit um ca. 4 bis 7 %.

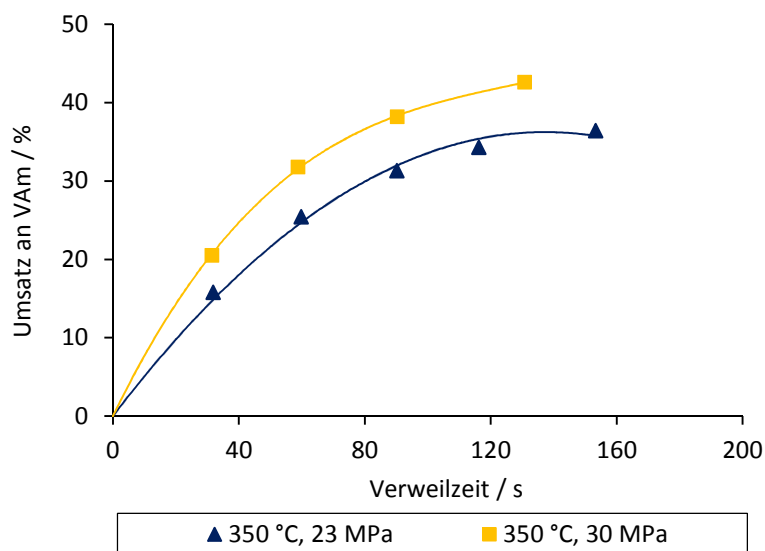
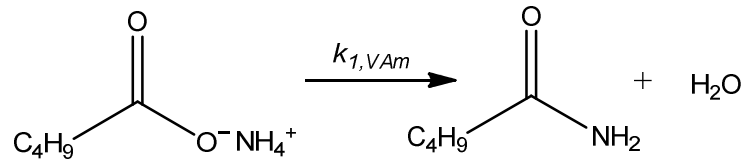


Abbildung 4-31: Umsätze an VAm bei 350 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Bei 30 MPa wird ein maximaler Umsatz an VAm bzw. eine maximale Ausbeute an VA von 43 % bei 350 °C und einer Verweilzeit von 130 s erhalten, während bei 23 MPa ein maximaler Wert von 36 % bei der gleichen Temperatur und einer Verweilzeit von 150 s erreicht wird.

4.2.2.3. Bestimmung der Reaktionskinetik

Die Bestimmung der Reaktionskinetik der Umsetzung von VAm erfolgte analog der Umsetzung von AmA. Hierzu sind ebenfalls nur die Versuche unter nahkritischen Bedingungen von Interesse.



Schema 4-8: Dehydratisierung von VAm zu VA (ohne Rückreaktion).

Abb. 4-32 ist die Auftragung von $\ln(c(\text{VAm})/c_0(\text{VAm}))$ gegen die Verweilzeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{1,\text{VAm}}$ der nach Schema 4-8 ablaufenden Dehydratisierung von VAm zu VA bei 23 MPa. Die erhaltenen Ergebnisse für die Versuche bei 23 und 30 MPa sind in Tab. 4-7 aufgelistet.

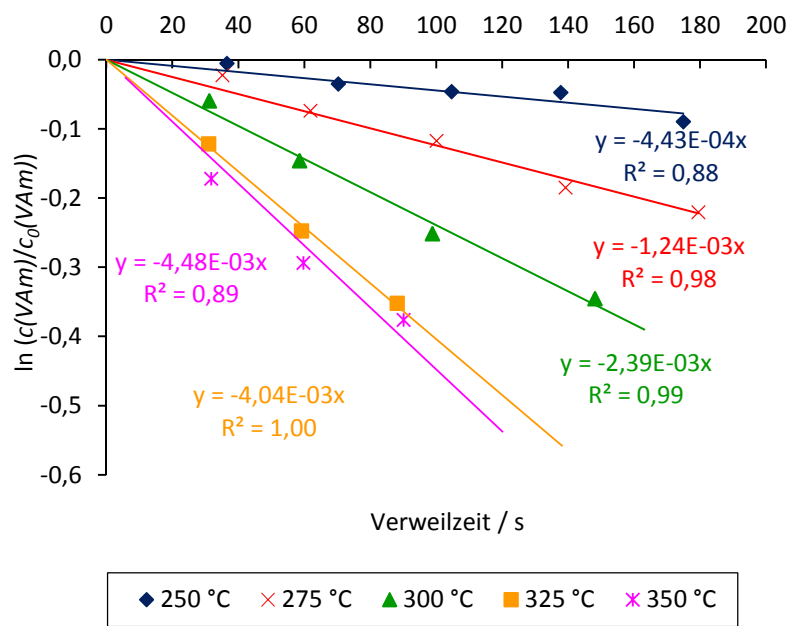
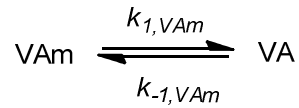


Abbildung 4-32: Auftragung von $\ln(c(\text{VAm})/c_0(\text{VAm}))$ gegen die Verweilzeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{1,\text{VAm}}$ bei 23 MPa.

Tabelle 4-7: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,\text{VAm}}$ als Funktion des Druckes und der Temperatur.

p / MPa	$T / ^\circ\text{C}$	$k_{1,\text{VAm}} / \text{s}^{-1}$
23	250	4,43E-04
	275	1,24E-03
	300	2,39E-03
	325	4,04E-03
	350	4,48E-03
30	250	5,44E-04
	275	1,44E-03
	300	2,95E-03
	325	4,70E-03
	350	5,81E-03

Für die mathematische Modellierung wurde Schema 4-9 verwendet. Abb. 4-33 zeigt als Beispiel eine gute Übereinstimmung zwischen den modellierten und experimentellen Konzentrationsverläufen von VAm und VA bei 350 °C und 23 MPa.



Schema 4-9: Reaktionsnetz zur Modellierung der experimentellen Daten der Dehydratisierung von VAm.

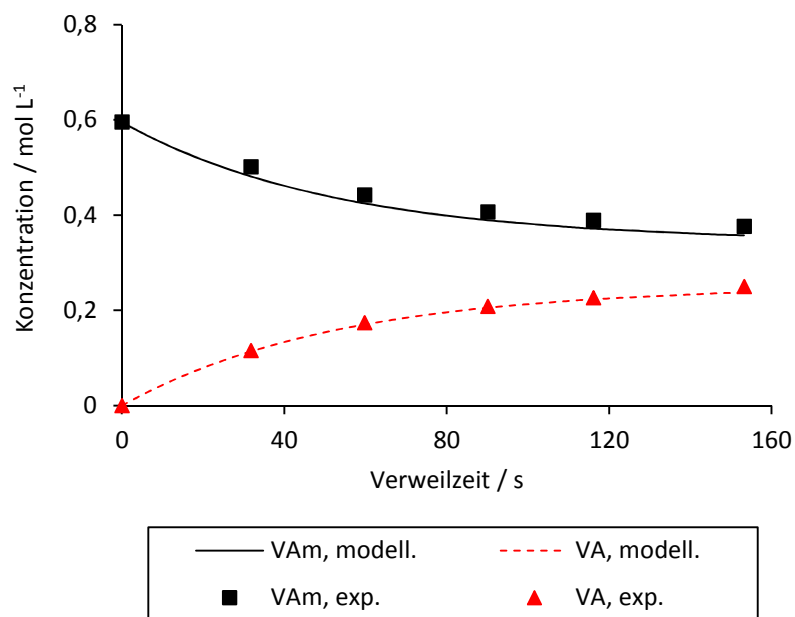


Abbildung 4-33: Umsetzung von VAm bei 350 °C und 23 MPa: Vergleich des modellierten und experimentellen Konzentrationsverlaufs von VAm und VA.

Eine Übersicht auf die gesamten modellierten Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,\text{VAm}}$ und $k_{-1,\text{VAm}}$ der Dehydratisierung von VAm zu VA (Hinreaktion) und der Hydrolyse von VA zu VAm (Rückreaktion) ist in Tab. 4-8 wiedergegeben.

Tabelle 4-8: Modellierte Geschwindigkeitskonstanten k_{1,VA_m} und k_{-1,VA_m} als Funktion des Druckes und der Temperatur.

p / MPa	$T / ^\circ\text{C}$	$k_{1,VA_m} / \text{s}^{-1}$	$k_{-1,VA_m} / \text{s}^{-1}$
23	250	6,56E-04	4,37E-10
	275	1,68E-03	5,19E-04
	300	3,62E-03	3,08E-03
	325	6,36E-03	6,90E-03
	350	8,01E-03	1,09E-02
30	250	7,09E-04	2,29E-10
	275	2,80E-03	4,99E-03
	300	4,97E-03	4,65E-03
	325	7,60E-03	7,05E-03
	350	1,10E-02	1,12E-02

In Abb. 4-34 ist ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstante k_{1,VA_m} zu k_{-1,VA_m} bei 23 MPa veranschaulicht. Es zeigt sich, dass die beide nahezu gleich sind.

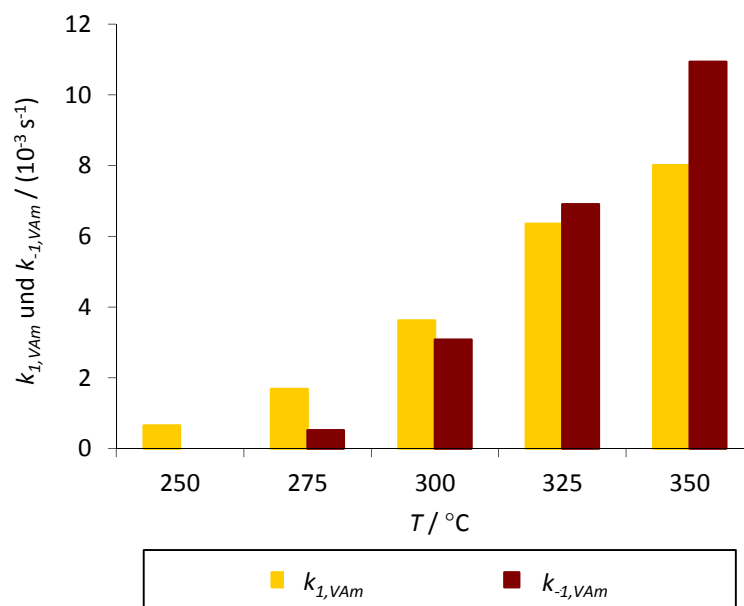


Abbildung 4-34: Vergleich der Geschwindigkeitskonstante k_{1,VA_m} zu k_{-1,VA_m} bei 23 MPa.

Beobachtet man die Änderung dieser Geschwindigkeitskonstanten mit dem Druck, kann man aus Abb. 4-35 und 4-36 sehen, dass der Druck nur geringe Wirkung auf sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion ausübt. Nur bei 275 °C existiert eine große Abweichung, die durch die großen Messfehler bei kleinen Umsätzen bedingt sein kann.

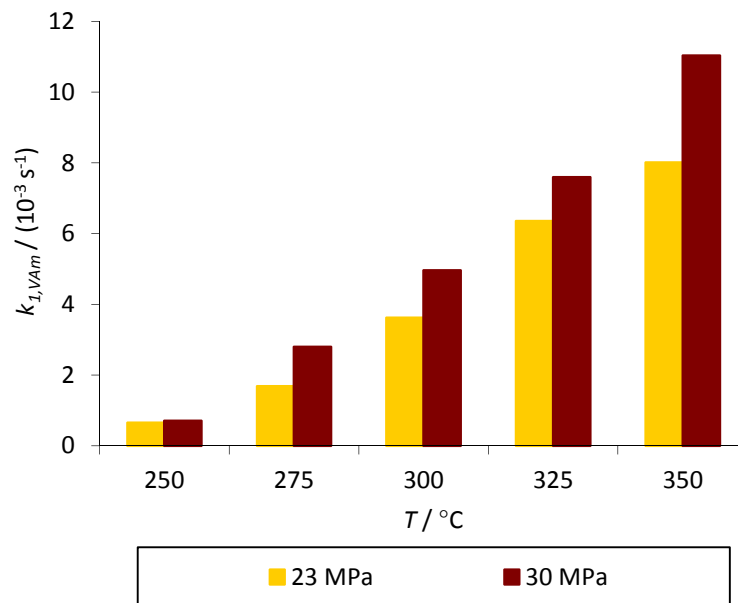


Abbildung 4-35: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_{1,VA_m} bei 23 und 30 MPa.

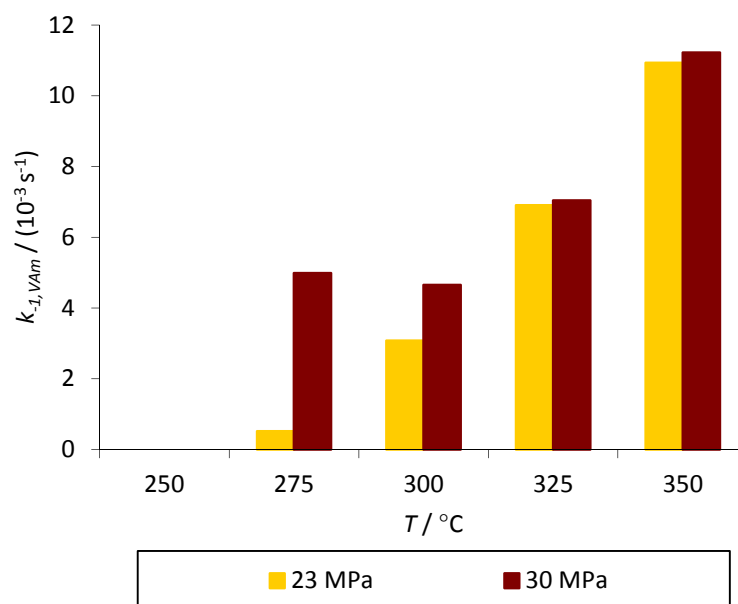


Abbildung 4-36: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_{-1,VA_m} bei 23 und 30 MPa.

Mit Hilfe der Arrhenius-Auftragung lassen sich die Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der jeweiligen Reaktionen berechnen (Abb. 4-37 und Tab. 4-9).

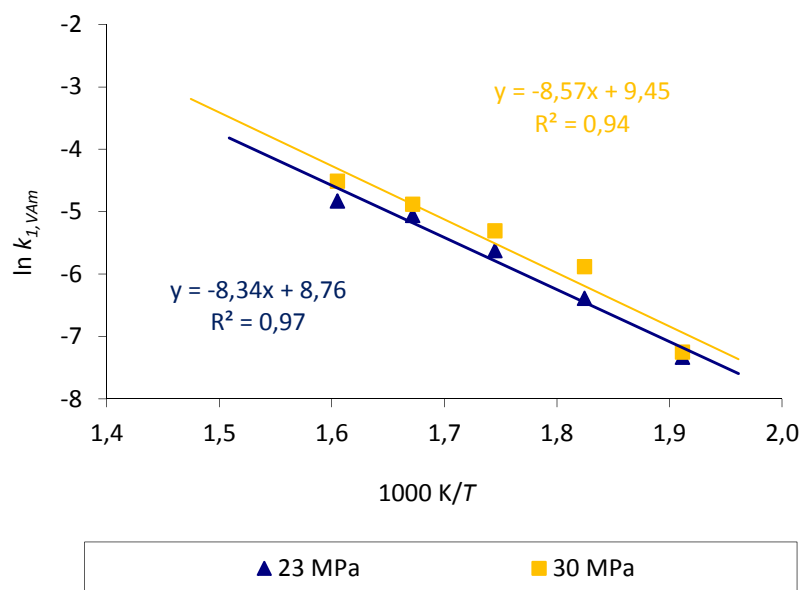


Abbildung 4-37: Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{A1,VAm}$ und des präexponentiellen Faktors $k_{01,VAm}$ bei verschiedenen Drücken.

Tabelle 4-9. Die aus der Modellierung ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der Umsetzung von VAm.

p / MPa	$E_{A1,VAm} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$k_{01,VAm} / \text{s}^{-1}$	$E_{A-1,VAm} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$k_{0-1,VAm} / \text{s}^{-1}$
23	69	$6,37\text{E}+03$	110	$2,04\text{E}+07$
30	71	$1,27\text{E}+04$	32	$4,57\text{E}+00$

Die nahezu gleich großen Aktivierungsenergien der Dehydratisierung von VAm zu VA $E_{A1,VAm}$ bei den beiden Drücken bestätigen die geringe Druckabhängigkeit dieser Reaktion. Im Fall der Hydrolyse von VA zu VAm ($E_{A-1,VAm}$) wird die große Abweichung von 78 kJ mol^{-1} durch den oben erwähnten, großen $k_{-1,VAm}$ -Wert bei 275°C und 30 MPa, was zu einem kleineren resultierenden $E_{A-1,VAm}$ -Wert führt, verursacht. Um die genaue Geschwindigkeitskonstante sowie Aktivierungsenergie der Hydrolyse von VA zu VAm zu ermitteln, soll die Umsetzung von VA bei den gleichen Reaktionsbedingungen getrennt untersucht werden.

4.2.3. Verfahrensvorschlag

Aus den erhaltenen Ergebnissen der Untersuchungen der Umsetzung von VAm und VA in nah- und überkritischem Wasser kann ein Verfahrenskonzept für die Herstellung von VN aus wässriger VAm-Lösung bzw. VS/ NH_3 -1:1-Mischung entworfen werden (Abb. 4-38).

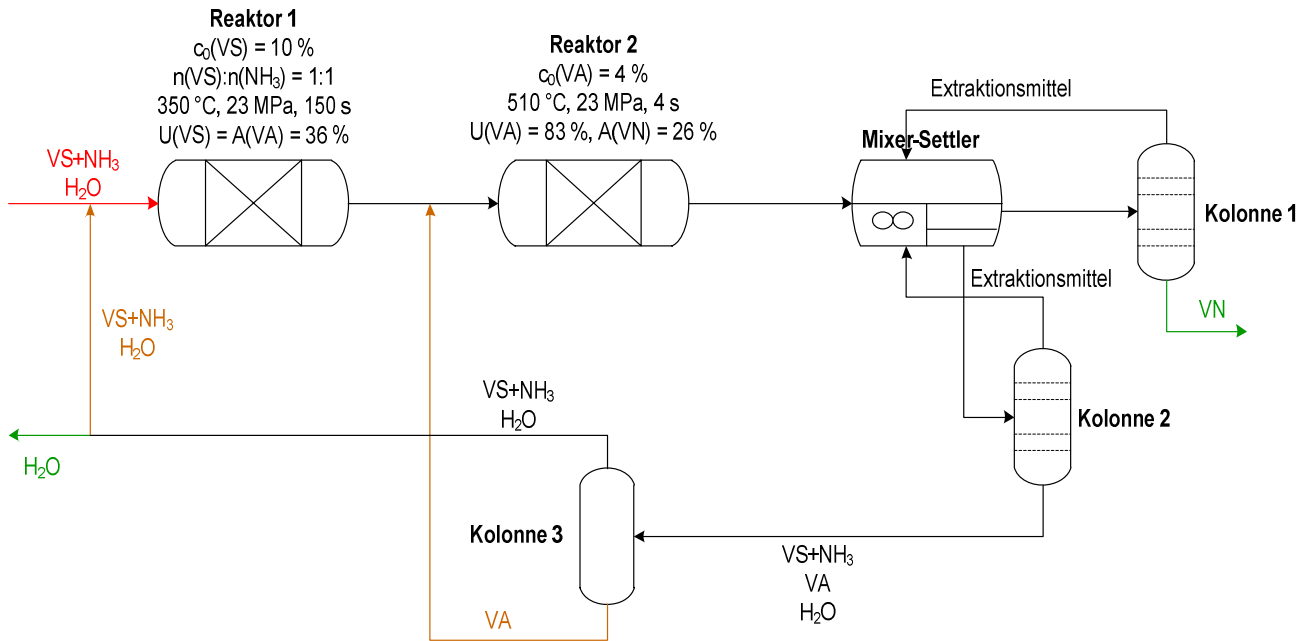
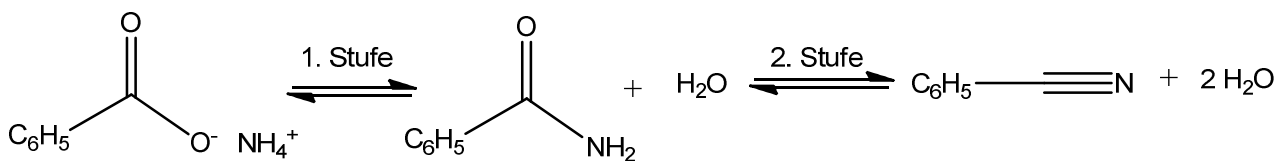


Abbildung 4-38: Verfahrensvorschlag für die Herstellung von VN aus wässriger VAm-Lösung bzw. VS/NH₃-1:1-Mischung.

Hierbei wird die Umsetzung der Feed-Lösung zweistufig in zwei Strömungsrohreaktoren oder einem Reaktor mit zwei unterschiedlich temperierten Bereichen bei 350 und 510 °C, 23 MPa durchgeführt. Da VN ein Schwersieder (Sdp. 141 °C) und die Konzentration von VN im Reaktorsaustrag sehr gering ist (ca. 0,8 % (g g⁻¹)), kann es unter Verwendung eines geeigneten Extraktionsmittels aus dem Reaktionsgemisch extrahiert werden. Die Gewinnung von VN erfolgt mit Hilfe der anschließenden Rektifikation in Kolonne 1. In Kolonne 1 und 2 wird das Extraktionsmittel rückgewonnen. Nach der Separation von VA und VAm bzw. VS/NH₃-Mischung in Kolonne 3 werden diese in die Reaktoren zurückgeführt.

4.3. Benzonitril

In den letzten Abschnitten wurde gezeigt, dass aliphatische Nitrile (AN und VN) nach einem Zweireaktorkonzept aus den wässrigen korrespondierenden Ammoniumsalzlösungen synthetisiert werden können. Gilt dieses Herstellverfahren auch für aromatische Nitrile? Um diese Frage zu beantworten, wurden die Untersuchungen der zweistufigen Dehydratisierung von BzAm (Ammoniumbenzoat) als Modellschubstanz (Schema 4-10) durchgeführt.



Schema 4-10: Dehydratisierung von BzAm über die Zwischenstufe BzA zu BzN.

Hierbei wurde ebenfalls als erstes die Umsetzung von BzA (Benzamid) in nah- und überkritischem Wasser untersucht, um festzustellen, ob eine Bildung von BzN (Benzonitril) ausgehend von BzA möglich ist.

4.3.1. Umsetzung von Benzamid

Die Umsetzung von BzA erfolgte bei den gleichen Reaktionsbedingungen wie die Umsetzung von VA (23 bis 30 MPa, 300 bis 510 °C und 4 bis 182 s Verweilzeit). Aufgrund der geringen Löslichkeit von BzA in Wasser (13 g L⁻¹ bei 25 °C) wurde die Feed-Lösung mit einer Konzentration an BzA von 1,0 % (g g⁻¹) angesetzt. Wie zu erwarten, werden BzS (Benzoessäure) bzw. BzAm und BzN als Produkte der parallel ablaufenden Hydrolyse und Dehydratisierung von BzA erhalten, wobei die BzN-Bildung erst bei einer Temperatur oberhalb 400 °C beobachtet werden kann. Da diese Arbeit sich auf die Bildung von Nitrilen konzentriert, wird im Folgenden nur über die Ergebnisse der Messungen ab 430 °C besprochen. Aufgrund der bei der HPLC auftretenden, breiten Signale der aromatischen Verbindungen können die Fehler bei der Auswertung von kleinen Konzentrationen (< 0,15 % (g g⁻¹)) bis zu 10 % betragen.

4.3.1.1. Temperatureinfluss

Die Temperatur bewirkt einen gleichen Einfluss auf die Umsetzung von BzA wie die Umsetzung von VA, wobei ein kontinuierlicher Anstieg des Umsatzes an BzA mit der Temperatur im überkritischen Bereich beobachtet wird. Abb. 4-39 zeigt die Umsatzverläufe von BzA bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Eine vollständige Umsetzung wird hierbei ebenfalls erhalten. Bei 430 °C wird dieser Zustand nach ca. 50 s, während bei 510 °C nach ca. 10 s erreicht.

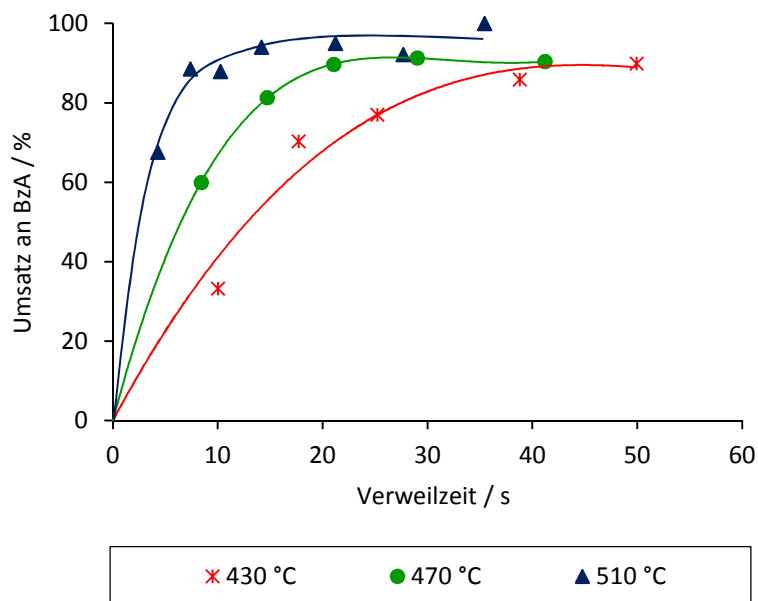


Abbildung 4-39: Umsätze an BzA bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Infolge der Zersetzung von BzS nimmt die Selektivität an BzN mit der Verweilzeit deutlich ab. Je größer die Temperatur ist, umso stärker ist der Abfall der Selektivitätskurve. Im Vergleich zu VS verläuft die Zersetzung von BzS schneller. Bei 510 °C fällt die Selektivität an BzN sogar von 42 % bei einer Verweilzeit von 4 s auf 0 % bei 35 s ab (Abb. 4-40).

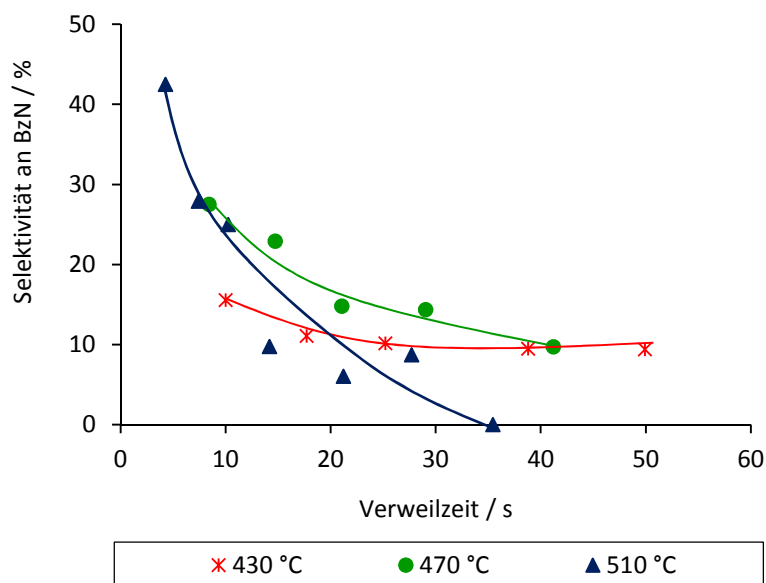


Abbildung 4-40: Selektivitäten an BzN bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Die starke Zersetzung von BzS bei höherer Temperatur als 500 °C spiegelt sich in Abb. 4-41 ebenfalls wieder. Während bei 430 und 470 °C eine Zunahme der Selektivität an BzS mit der Verweilzeit zu erkennen ist, steigt diese bei 510 °C zuerst bis zu 89 % an, sinkt jedoch danach drastisch auf 21 % bei 35 s ab.

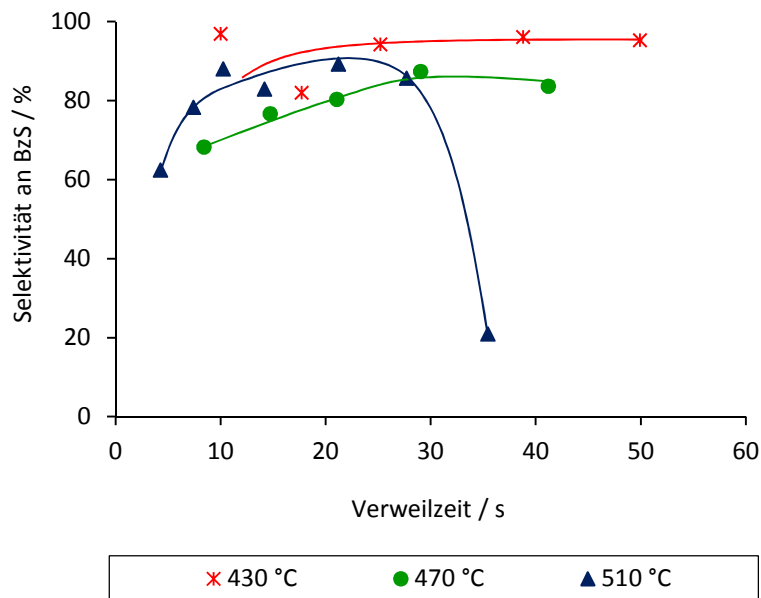


Abbildung 4-41: Selektivitäten an BzS bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Eine Zunahme der Ausbeute an BzN mit der Temperatur wird nur bei kurzen Verweilzeiten (bis ca. 7 s) erhalten. Bei 470 und 510 °C ist entsprechend der Selektivität eine starke Abnahme der Ausbeute an BzN mit der Verweilzeit zu sehen (Abb. 4-42).

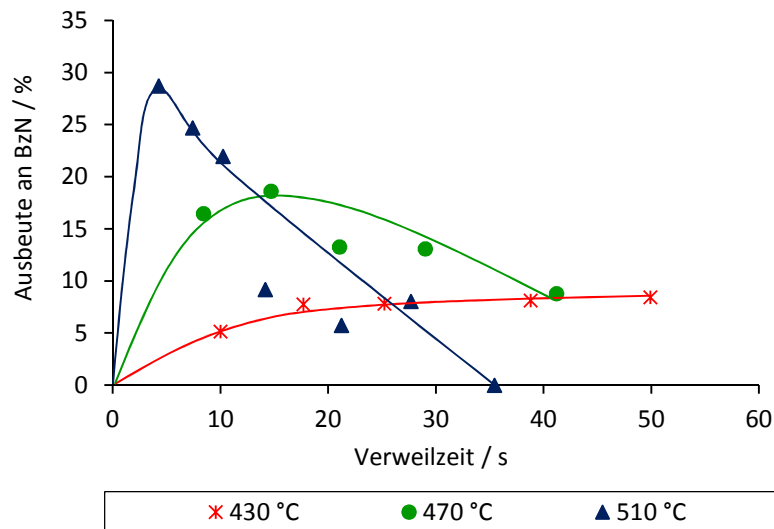


Abbildung 4-42: Ausbeuten an BzN bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

4.3.1.2. Druckeinfluss

Zur Beschreibung des Druckeinflusses auf die Umsetzung von BzA in überkritischem Wasser sind in Abb. 4-43 bis 4-45 die Umsätze an BzA und die Selektivitäten sowie Ausbeuten an BzN als Funktion der Verweilzeit bei 430 °C und unterschiedlichen Drücken als Beispiele dargestellt. Während der Umsatz durch die Druckerhöhung leicht abnimmt, bleiben die Selektivität und die resultierende Ausbeute an BzN nahezu unverändert. Die maximale erhaltene Selektivität bzw. Ausbeute an BzN beträgt ca. 42 bzw. 29 % bei 510 °C, 23 MPa und einer Verweilzeit von 4 s.

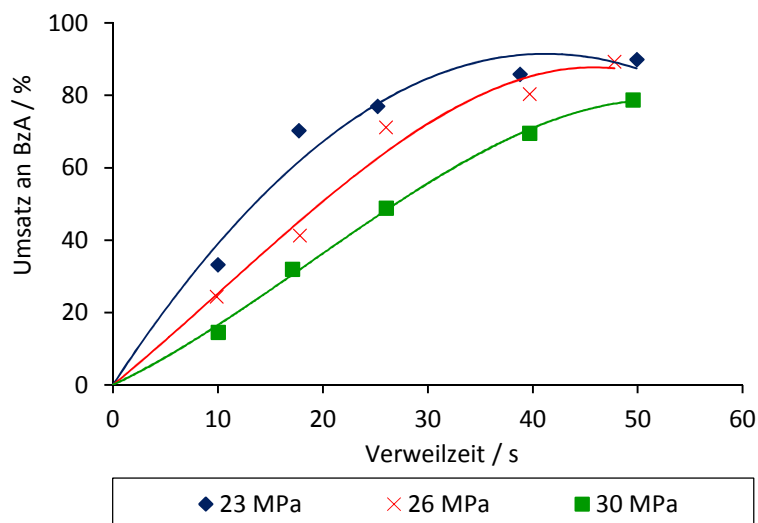


Abbildung 4-43: Umsätze an BzA bei 430 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

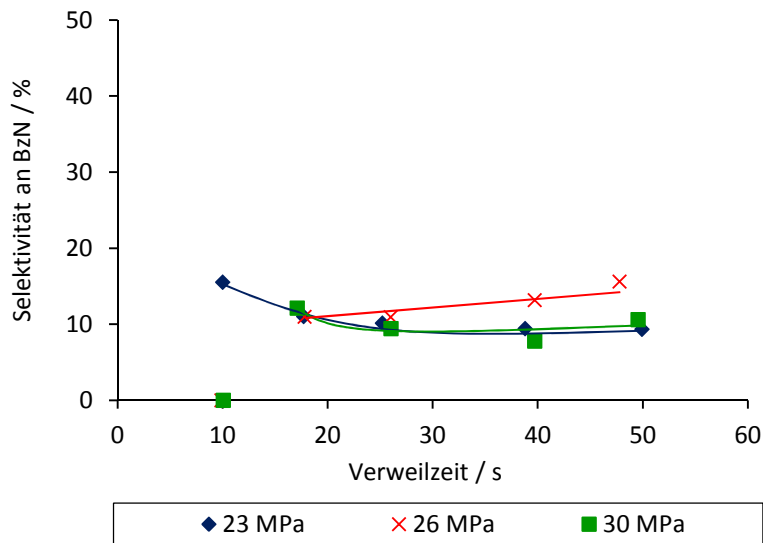


Abbildung 4-44: Selektivitäten an BzN bei 430 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

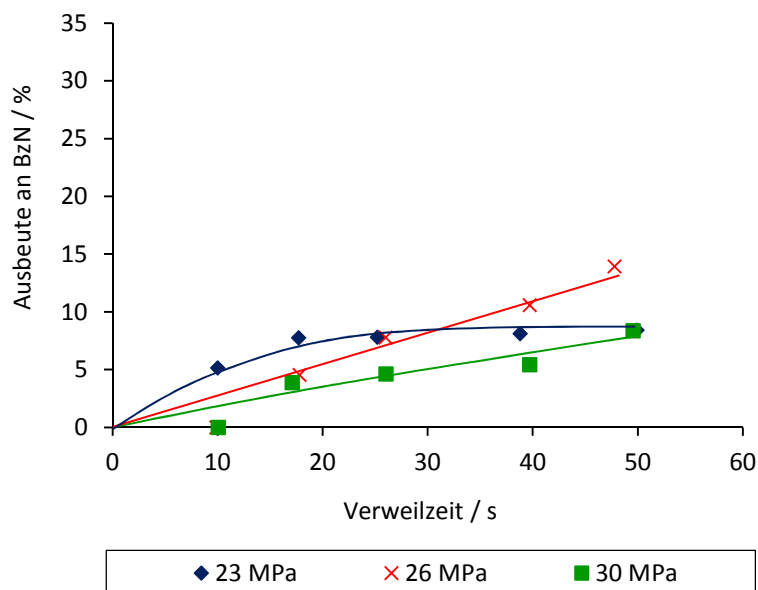


Abbildung 4-45: Ausbeuten an BzN bei 430 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

4.3.1.3. Konzentrationseinfluss

Da BzA in Wasser schwer löslich ist, konnte zur Untersuchung des Konzentrationseinflusses die Anfangskonzentration von BzA nur im Bereich von 0,5 bis 1 % variiert. Die Messungen wurden bei 23 MPa und einer Temperatur von 430 und 510 °C durchgeführt. In Abb. 4-46 sind die erhaltenen Umsätze an BzA bei der Umsetzung einer 0,5 und 1 % (g g^{-1})igen BzA-Lösung ersichtlich.

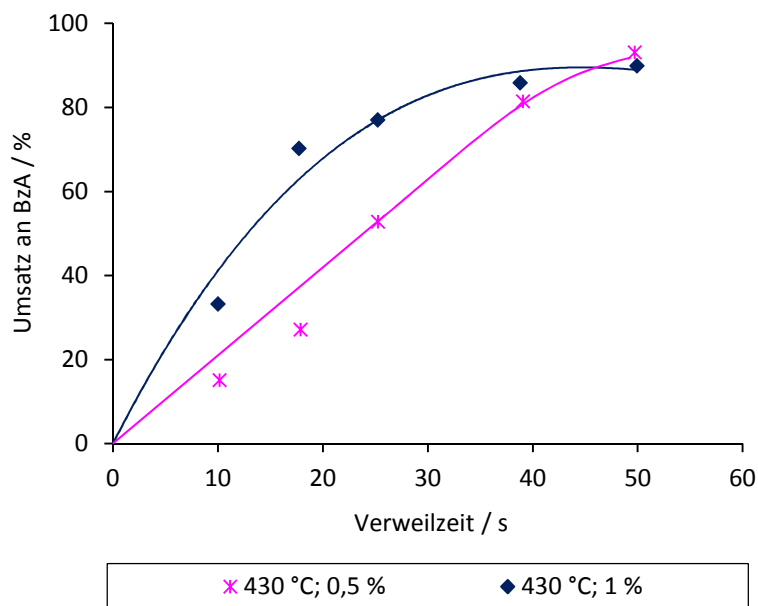


Abbildung 4-46: Umsätze an BzA bei 430 °C und 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Anfangskonzentration von BzA. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Wie bei einer Gleichgewichtsreaktion zu erwarten ist, zeigt es sich, dass die Umsetzung von BzA bei höherer Konzentration mehr begünstigt wird. Bei 430 °C und einer Verweilzeit von bis zu 40 s ist der Umsatz einer 1 % (g g^{-1})igen Lösung ca. 5 bis 40 % größer als die einer 0,5 % (g g^{-1})igen Lösung. Diese Umsatzzunahme wird bei 510 °C ebenfalls beobachtet.

Das Verhalten der Selektivität an BzN unterscheidet sich jedoch bei unterschiedlichen Temperaturen. Während bei 430 °C keine große Änderung zu sehen ist (Abb. 4-47), nimmt die Selektivität an BzN bei 510 °C und einer Verweilzeit von 7 bis 10 s um ca. 20 % bei Verringerung der Konzentration an BzA von 1 auf 0,5 % (g g^{-1}) zu. Somit bleibt die Selektivität an BzN bei der Umsetzung der 0,5 % (g g^{-1})igen BzA-Lösung über den gesamten untersuchten Verweilzeitsbereich (4 bis 10 s) nahezu konstant (Abb. 4-48). Dies könnte dadurch begründet sein, dass die Zersetzung von BzS bei höherer Anfangskonzentration an BzA beschleunigt wird. Der maximale erhaltene Umsatz an BzA und die maximale Selektivität bzw. Ausbeute an BzN beträgt jeweils bei der Umsetzung der 0,5 % (g g^{-1})igen BzA-Lösung 75 und 42 bzw. 31 % bei 23 MPa, 510 °C und einer Verweilzeit von 10 s.

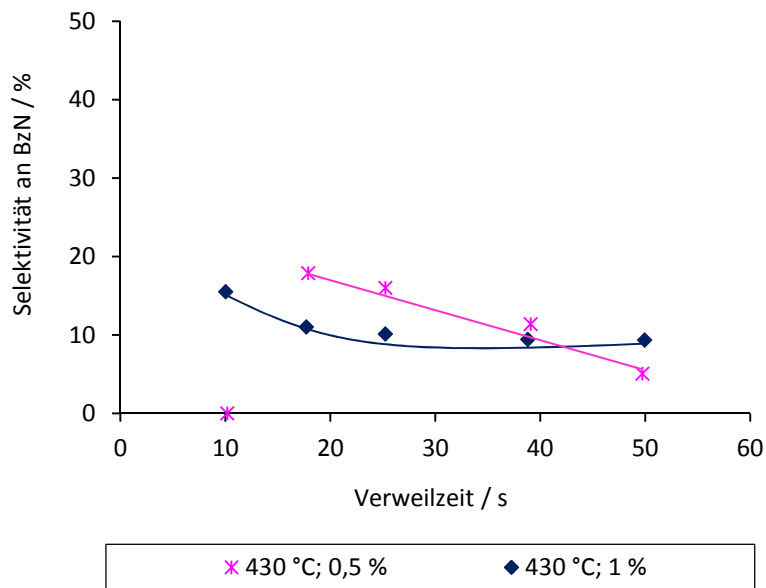


Abbildung 4-47: Selektivitäten an BzN bei 430 °C und 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Anfangskonzentration von VA. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

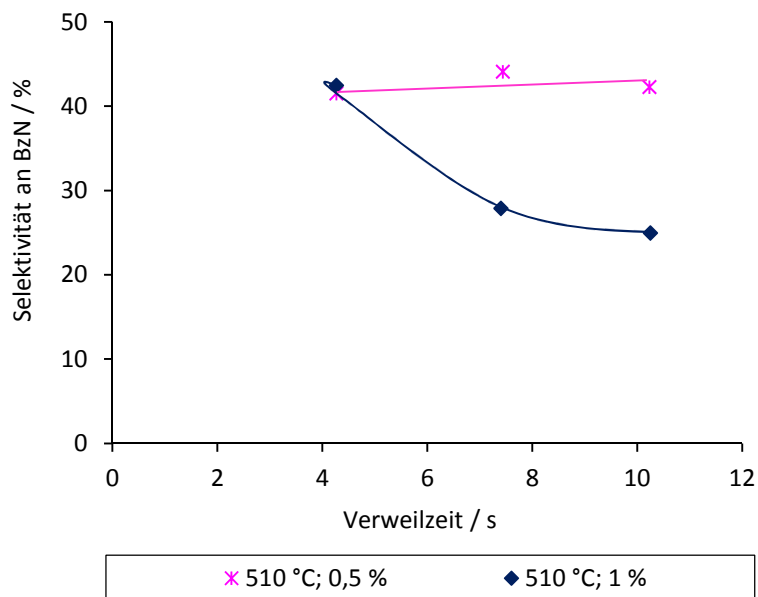
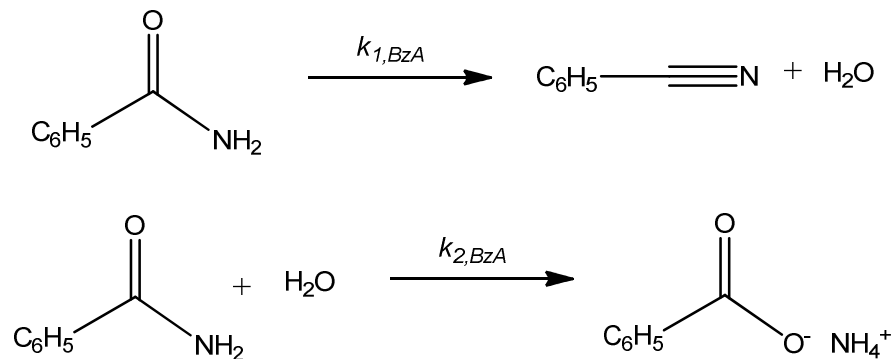


Abbildung 4-48: Selektivitäten an BzN bei 510 °C und 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Anfangskonzentration von VA. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

4.3.1.4. Bestimmung der Reaktionskinetik

Die Bestimmung der Reaktionskinetik der Umsetzung von BzA erfolgte analog der Umsetzung von VA (Abschnitt 4.2.1.4). Hierbei wurde ebenfalls zuerst die effektive Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{eff}, \text{BzA}}$

($k_{\text{eff},\text{BzA}} = k_{1,\text{BzA}} + k_{2,\text{BzA}}$) unter Annahme von Reaktionen 1. Ordnung ohne Rück- und Zersetzungsreaktionen (Schema 4-11) graphisch ermittelt (Abb. 4-49).



Schema 4-11: Dehydratisierung und Hydrolyse von BzA zu BzN und BzS bzw. BzAm (ohne Rückreaktionen).

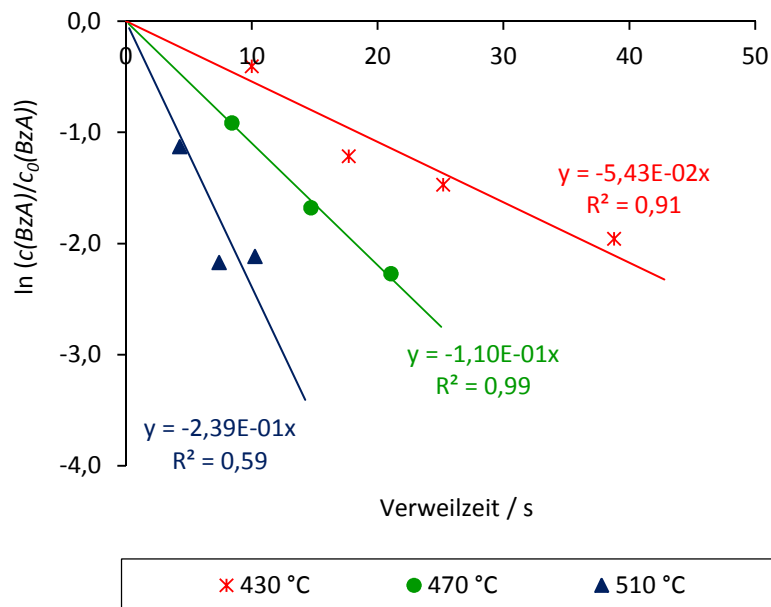
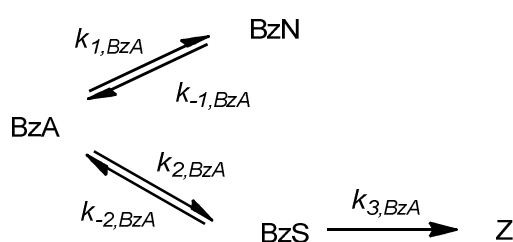


Abbildung 4-49: Auftragung von $\ln(c(\text{BzA})/c_0(\text{BzA}))$ gegen die Verweilzeit zur Bestimmung der effektiven Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{eff},\text{BzA}}$ bei 23 MPa.

Unter Verwendung der graphisch berechneten Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 4-10) als Startwerte und Berücksichtigung der Rückreaktion von BzN und BzS zu BzA sowie der Zersetzung von BzS (Schema 4-12) wurden die experimentellen Daten der Umsetzung von BzA modelliert.

Tabelle 4-10: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{eff}, \text{BzA}}$ als Funktion des Druckes und der Temperatur.

p / MPa	$T / ^\circ\text{C}$	$k_{\text{eff}, \text{BzA}} / \text{s}^{-1}$
23	430	5,43E-02
	470	1,10E-01
	510	2,39E-01
26	430	4,10E-02
	470	8,13E-02
	510	1,77E-01
30	430	2,94E-02
	470	4,64E-02
	510	5,14E-02



Schema 4-12: Reaktionsnetz zur Modellierung der experimentellen Daten der Umsetzung von BzA.

Abb. 4-50 gibt einen Vergleich der modellierten und experimentellen Konzentrationsverläufe von BzA, BzN und BzS bei 510 °C und 23 MPa wieder. Im Vergleich zu den oben beschriebenen Umsetzungen sind hierbei größere Abweichungen zwischen den gemessenen Werten und den modellierten Kurven bei manchen Stellen zu erkennen. Der Grund dafür liegt in den oben erwähnten, großen Fehlern bei der analytischen Auswertung von aromatischen Verbindungen kleiner Konzentrationen.

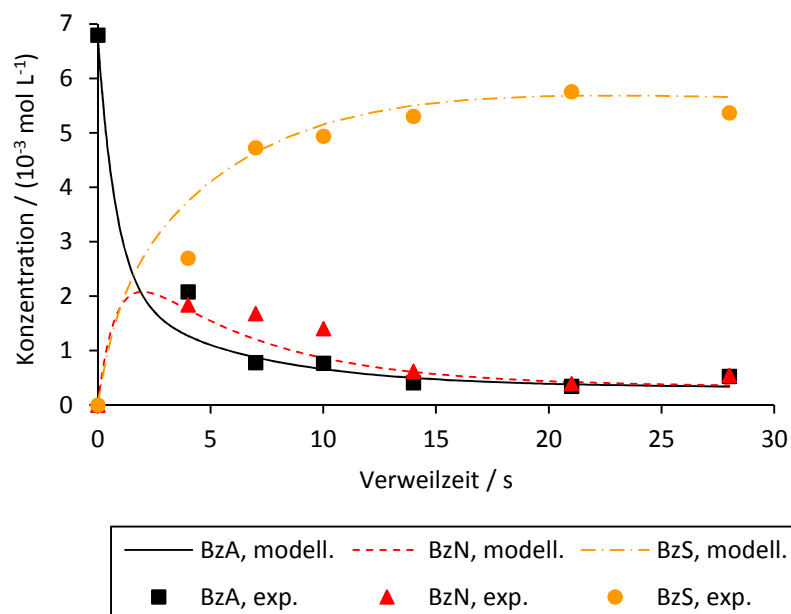


Abbildung 4-50: Umsetzung von BzA bei 510 °C und 23 MPa: Vergleich des modellierten und experimentellen Konzentrationsverlaufs von BzA, BzN und BzS.

Alle modellierten Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von BzA in überkritischem Wasser sind in Tab. 4-11 zusammengestellt. Während die Temperatur- bzw. Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $k_{1,BzA}$ und $k_{2,BzA}$ der Dehydratisierung und Hydrolyse von BzA sich erkennen lässt, zeigen die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen $k_{-1,BzA}$ und $k_{-2,BzA}$ sowie der Zersetzung $k_{3,BzA}$ keine deutliche Tendenz.

Tabelle 4-11: Modellierte Geschwindigkeitskonstanten der Dehydratisierung von BzA zu BzN ($k_{1,BzA}$ und $k_{-1,BzA}$), der Hydrolyse von BzA zu BzS ($k_{2,BzA}$ und $k_{-2,BzA}$) und der Zersetzung von BzS ($k_{3,BzA}$).

p / MPa	$T / ^\circ\text{C}$	$k_{1,BzA} / \text{s}^{-1}$	$k_{-1,BzA} / \text{s}^{-1}$	$k_{2,BzA} / \text{s}^{-1}$	$k_{-2,BzA} / \text{s}^{-1}$	$k_{3,BzA} / \text{s}^{-1}$
23	430	7,71E-03	1,44E-02	5,36E-02	2,90E-03	3,72E-07
	470	4,39E-02	5,88E-02	1,07E-01	5,98E-03	2,22E-03
	510	5,00E-01	4,84E-01	3,88E-01	2,17E-02	3,18E-03
26	430	7,63E-01	6,68E-01	5,60E-01	2,37E-02	7,50E-02
	470	7,71E-03	1,44E-02	5,36E-02	2,90E-03	1,42E-09
	510	1,56E-02	1,95E-02	7,98E-02	4,51E-03	7,50E-03
30	430	6,48E-02	1,33E-02	1,03E-01	3,00E-03	3,24E-03
	470	4,24E-03	1,19E-02	3,24E-02	1,26E-03	1,00E-09
	510	1,33E-02	2,77E-02	3,47E-02	7,75E-04	4,86E-08

In Abb. 4-51 und 4-52 sind $k_{1,BzA}$ und $k_{2,BzA}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Druck aufgetragen. Es ist deutlich zu sehen, dass die beiden Geschwindigkeitskonstanten bei einem konstanten Druck mit der

Temperatur zunehmen. Die Gründe für dieses Verhalten wurden bei der Diskussion der Umsetzung von VA (Abschnitt 4.2.1.4) bereits erläutert.

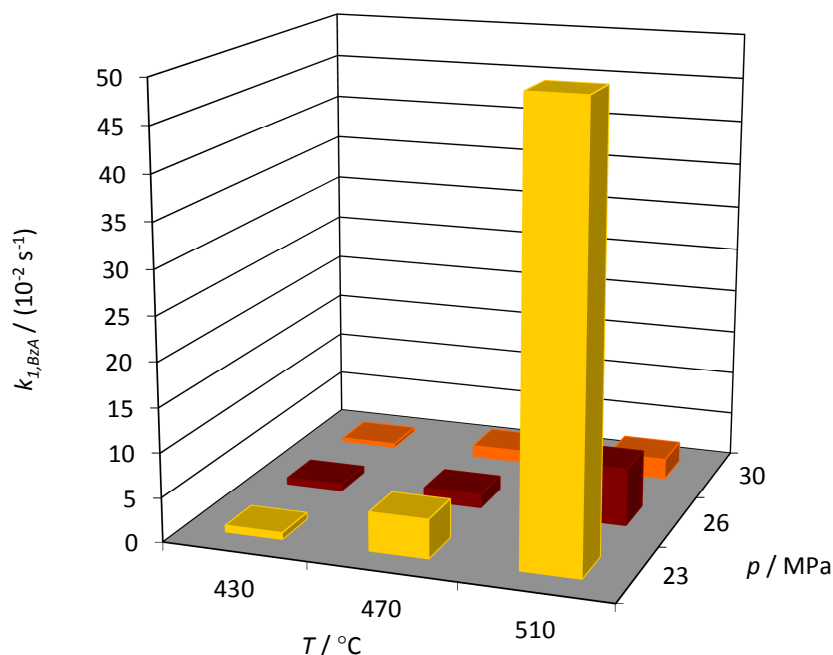


Abbildung 4-51: Geschwindigkeitskonstante $k_{1,BzA}$ der Dehydratisierung von BzA zu BzN in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.

Hierbei ist besonders aufgefallen, dass bei 23 MPa und 510 °C sowohl $k_{1,BzA}$ als auch $k_{2,BzA}$ viel größer als bei den anderen Bedingungen sind. Dies lässt sich durch die starke Zersetzung von BzS bei hohen Temperaturen und langen Verweilzeiten erklären, was zu einer schnelleren Umsetzung von BzA führt. Bei 26 bzw. 30 MPa wurden die Messungen nur bei sehr kurzen Verweilzeiten von bis zu 10 s durchgeführt. In diesem Bereich ist die Zersetzung noch nicht so stark und die Umsetzung läuft daher langsamer ab. Dementsprechend sind die daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten auch kleiner.

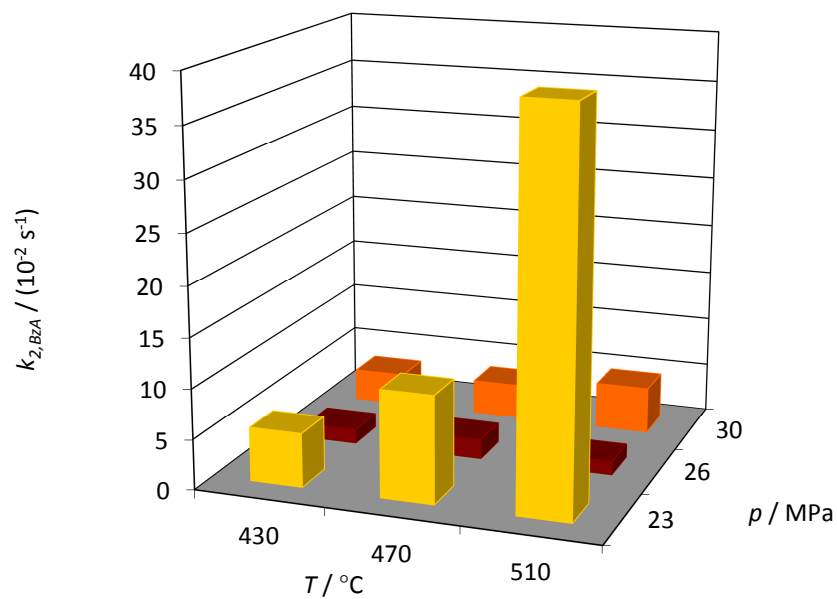


Abbildung 4-52: Geschwindigkeitskonstante $k_{2,BzA}$ der Hydrolyse von BzA zu BzS in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.

Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstante der Dehydratisierung von BzA zu BzN $k_{1,BzA}$ und der Hydrolyse zu BzS $k_{2,BzA}$, kann man sehen, dass diese sich nicht viel voneinander abweichen. Sie liegen nahezu in der gleichen Größenordnung.

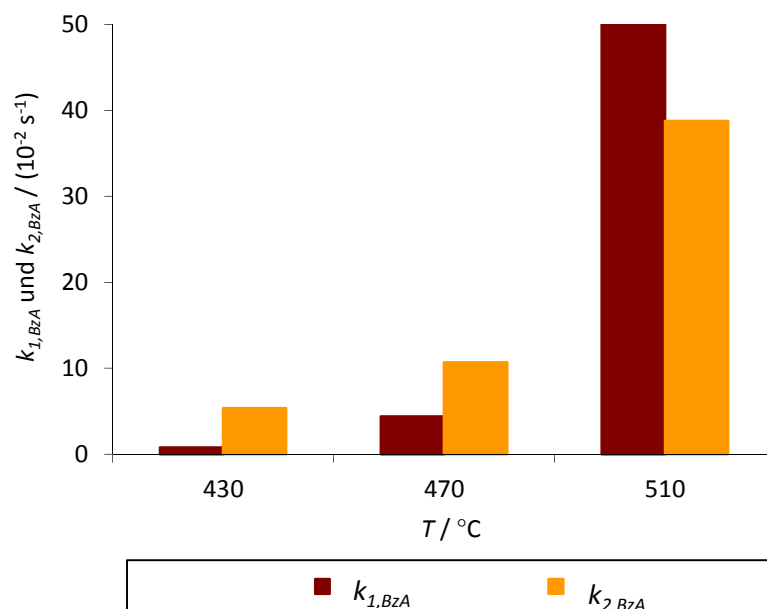


Abbildung 4-53: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,BzA}$ und $k_{2,BzA}$ bei 23 MPa.

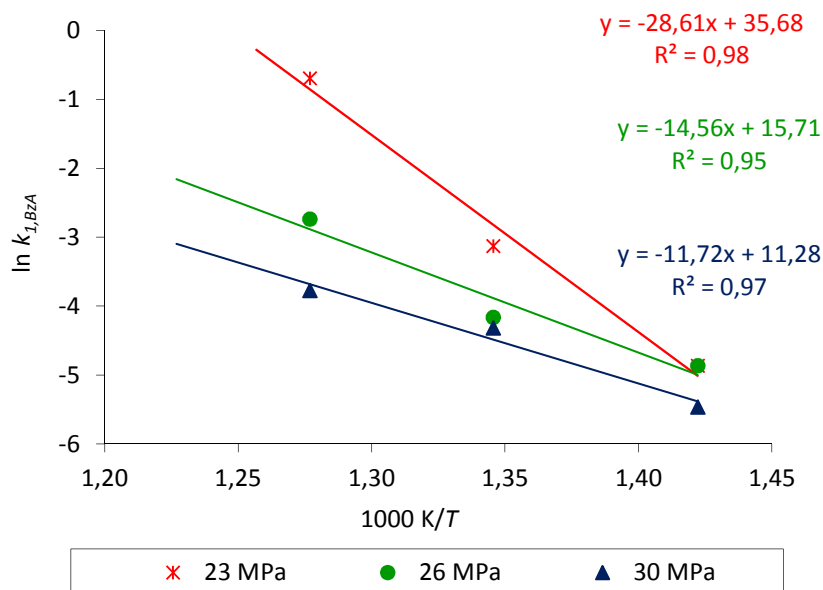


Abbildung 4-54: Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{A1,BzA}$ und des präexponentiellen Faktors $k_{01,BzA}$.

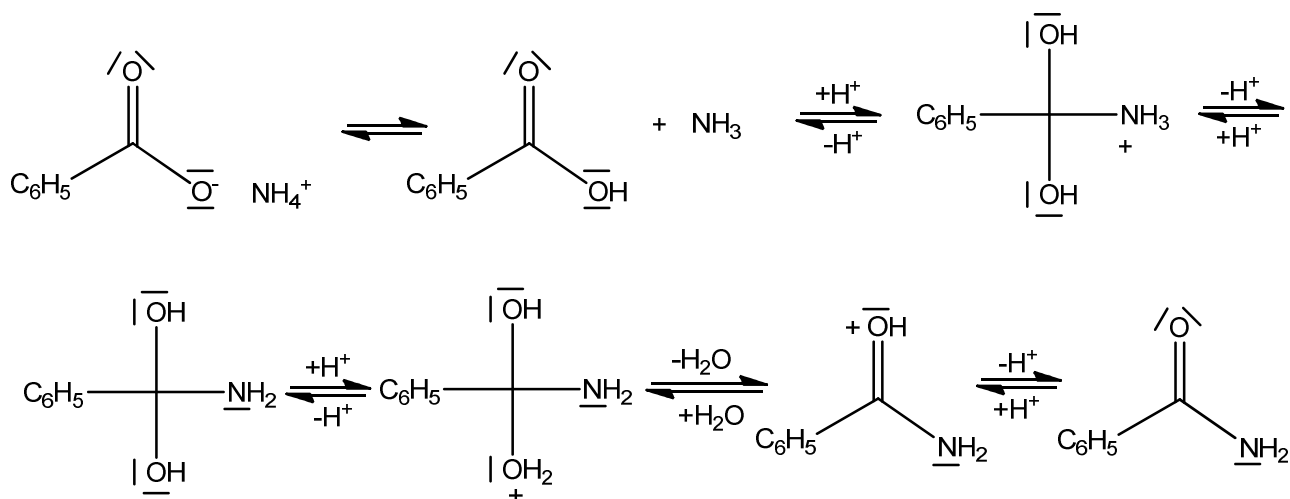
Die Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der Umsetzung von BzA, die mit Hilfe der Arrhenius-Auftragung ermittelt werden (Abb. 4-54), sind in Tab. 4-12 angegeben. Korrespondierend zu den modellierten Geschwindigkeitskonstanten sind die Aktivierungsenergien der Dehydratisierung $E_{A1,BzA}$ und Hydrolyse $E_{A2,BzA}$ von BzA bei 23 MPa (238 und 100 kJ mol⁻¹) deutlich größer als bei 26 (121 und 38 kJ mol⁻¹) und 30 MPa (97 und 20 kJ mol⁻¹). Bei einem gleichen Druck wird ein größerer Wert von $E_{A1,BzA}$ als $E_{A2,BzA}$ erhalten, was auf eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Dehydratisierung im Vergleich zu der Hydrolyse hindeutet. Bei den Rückreaktionen wird keine eindeutige Tendenz erkannt.

Tabelle 4-12. Die aus der Modellierung ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der Umsetzung von BzA.

p / MPa	$E_{A1,BzA} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$k_{01,BzA} / \text{s}^{-1}$	$E_{A-1,BzA} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$k_{0-1,BzA} / \text{s}^{-1}$
23	238	3,13E+15	165	2,76E+10
26	121	6,65E+06	-4	8,65E-03
30	97	7,92E+04	100	2,97E+05
p / MPa	$E_{A2,BzA} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$k_{02,BzA} / \text{s}^{-1}$	$E_{A-2,BzA} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$k_{0-2,BzA} / \text{s}^{-1}$
23	100	1,48E+06	92	1,99E+04
26	38	3,41E+01	3	5,35E-03
30	20	1,03E+00	-9	2,54E-04

4.3.2. Umsetzung von Ammoniumbenzoat

Zur Untersuchung der Dehydratisierung von BzAm in nah- und überkritischem Wasser wurde eine 1 % (g g^{-1})ige BzAm-Lösung verwendet. Die Versuche wurden bei 250 bis 510 °C, 23 und 30 MPa durchgeführt. Je nach der Temperatur wurde die Verweilzeit von 4 bis 162 s variiert. Im Gegenteil zu der Dehydratisierung von AmA und VAm wird BzAm unter diesen Bedingungen nicht umgesetzt. Auch bei der Zugabe katalytischer Menge (500 ppm) an Zinksulfat bzw. Schwefelsäure, welche positive Wirkung auf die Dehydratisierung ausweist sowie an Ammoniak findet keine Reaktion statt. Eine signifikante Umsetzung von BzAm zu BzA kann erst ab einer Temperatur von 300 °C erfolgen, wenn ein Überschuss an Ammoniak genommen wird (1 M Ammoniaklösung). Um dieses Verhalten zu erklären, soll der Reaktionsmechanismus der Dehydratisierung von BzAm zu BzA betrachtet werden, welcher in Schema 4-13 abgebildet ist. Es ist zu sehen, dass Ammoniak an dem zweiten Schritt des Mechanismus teilnimmt. Liegt dieses im Überschuss vor, wird das Gleichgewicht auf die Seite des Produktes verschoben, wodurch die Bildung von BzA begünstigt wird.



Schema 4-13: Reaktionsmechanismus der sauerkatalysierten Dehydratisierung von BzAm zu BzA.

4.3.2.1. Temperatureinfluss

Durch die Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Umsetzung von BzAm in 1°M Ammoniaklösung unter nah- und überkritischen Bedingungen kann festgestellt werden, dass im nahkritischen Bereich (bis 350 °C) der Umsatz an BzAm stetig mit der Temperatur zunimmt. Bei 375 °C (überkritischem Bereich) fällt der Umsatz wieder ab. Unter diesen Bedingungen wird BzAm ausschließlich zu BzA dehydratisiert. Nebenprodukte werden keine gebildet. Wird die Temperatur weiter erhöht (auf 430 und 510 °C), steigt der Umsatz an BzAm infolge der Zersetzung deutlich zu, obwohl bei gleichen Bedingungen in Wasser keine Umsetzung beobachtet wird. Dies weist darauf hin, dass Ammoniak die

Zersetzung von BzAm katalysiert. Zur anschaulichen Darstellung sind in Abb. 4-55 und 4-56 die Umsätze an BzAm bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen und als Funktion der Temperatur bei zwei unterschiedlichen Verweilzeiten von 32 und 60 s aufgetragen.

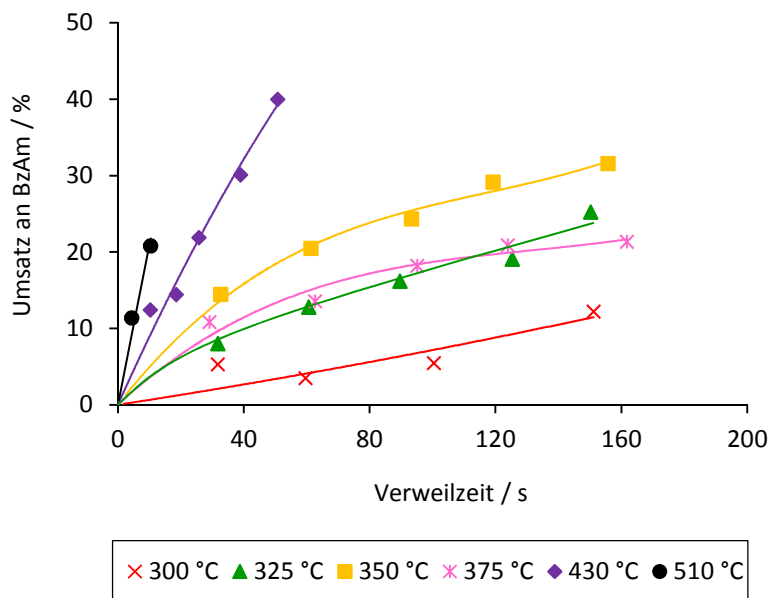


Abbildung 4-55: Umsätze an BzAm in Ammoniak (1 M) bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

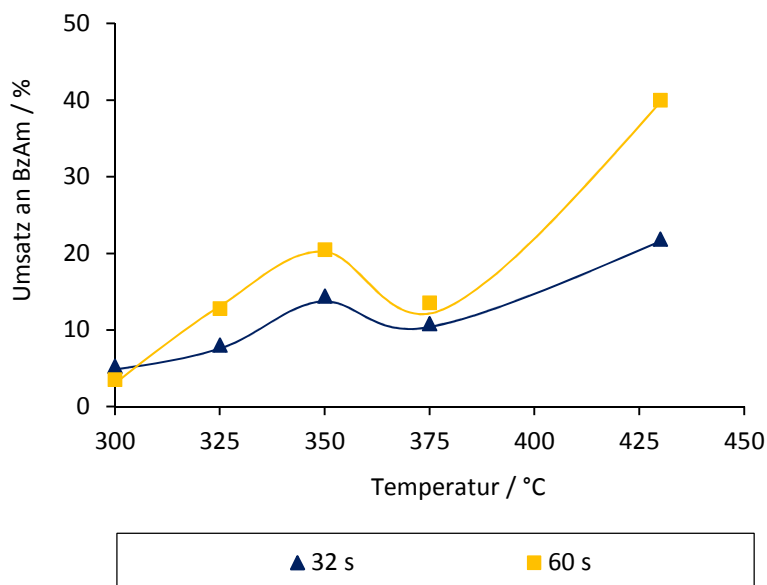


Abbildung 4-56: Umsätze an BzAm in Ammoniak (1 M) bei 23 MPa als Funktion der Temperatur bei einer Verweilzeit von 32 und 60 s. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Wegen der Abnahme des Umsatzes an BzAm bei 375 °C und der Zersetzung bei höheren Temperaturen wird im Folgenden ausschließlich auf die Ergebnisse der Versuche unter nahkritischen Bedingungen konzentriert. Der maximale Umsatz an BzAm bzw. die maximale Ausbeute an BzA im nahkritischen Bereich beträgt 32 % und wird bei 23 MPa, 350 °C und einer Verweilzeit von 156 s erhalten.

4.3.2.2. Druckeinfluss

Die Ergebnisse der Untersuchung des Druckeinflusses auf die Dehydratisierung von BzAm zu BzA in 1 M Ammoniaklösung zeigen, dass diese druckunabhängig abläuft. Als Beispiel sind in Abb. 4-57 die Umsätze an BzAm bei 350 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken dargestellt.

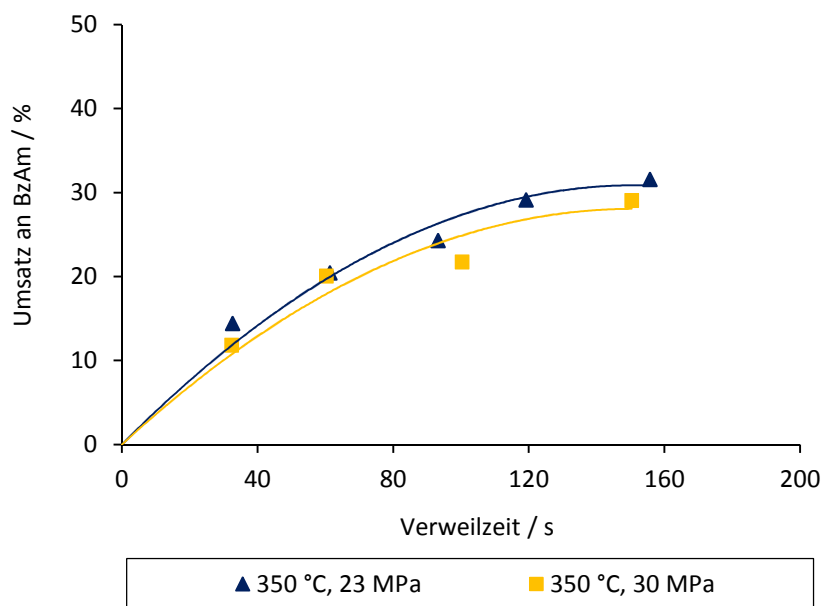
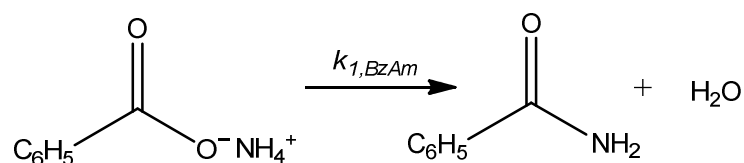


Abbildung 4-57: Umsätze an BzAm in Ammoniak (1 M) bei 350 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

4.3.2.3. Bestimmung der Reaktionskinetik

Da Ammoniak im Überschuss vorliegt und die Konzentration von Ammoniak sich während der Umsetzung nicht ändert, kann zur graphischen Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{1,BzAm}$ der Dehydratisierung von BzAm zu BzA immerhin von einer Reaktion 1. Ordnung und ohne Berücksichtigung des Gleichgewichtes ausgegangen werden (Schema 4-14 und Abb. 4-58).



Schema 4-14: Dehydratisierung von BzAm zu BzA (ohne Rückreaktion).

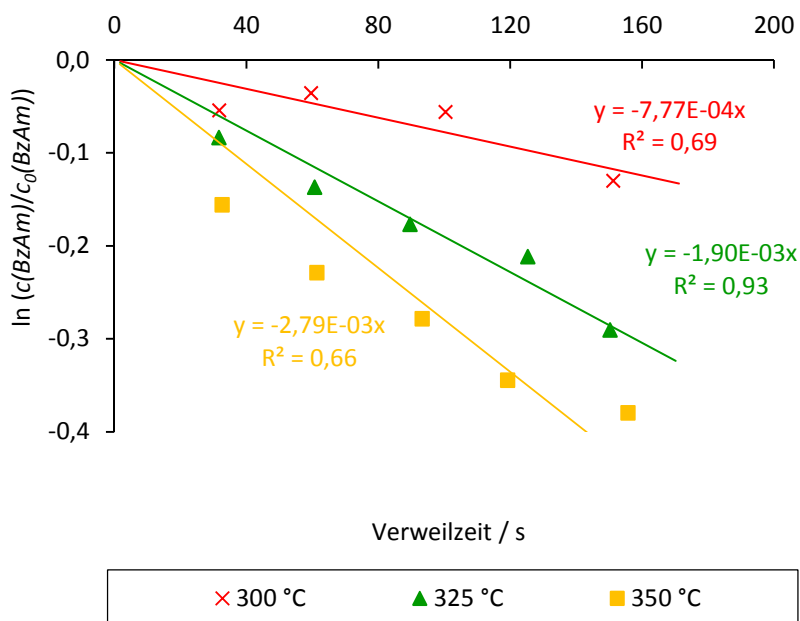


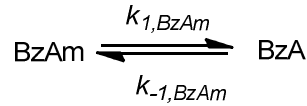
Abbildung 4-58: Auftragung von $\ln(c(\text{BzAm})/c_0(\text{BzAm}))$ gegen die Verweilzeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{1,\text{BzAm}}$ bei 23 MPa.

In Tab. 4-13 sind die graphisch berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstante $k_{1,\text{BzAm}}$ angegeben. Diese werden als Startwerte für die nachfolgende mathematische Modellierung der experimentellen Daten eingesetzt.

Tabelle 4-13: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,\text{BzAm}}$ als Funktion des Druckes und der Temperatur.

p / MPa	$T / ^\circ\text{C}$	$k_{1,\text{BzAm}} / \text{s}^{-1}$
23	300	7,77E-04
	325	1,90E-03
	350	2,79E-03
30	300	9,45E-04
	325	1,55E-03
	350	2,51E-03

Unter Verwendung des in Schema 4-15 dargestellten Reaktionsnetzes liefert die mathematische Modellierung eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den modellierten und experimentellen Konzentrationsverläufen von BzAm und BzA (Abb. 4-59).



Schema 4-15: Reaktionsnetz zur Modellierung der experimentellen Daten der Dehydratisierung von BzAm.

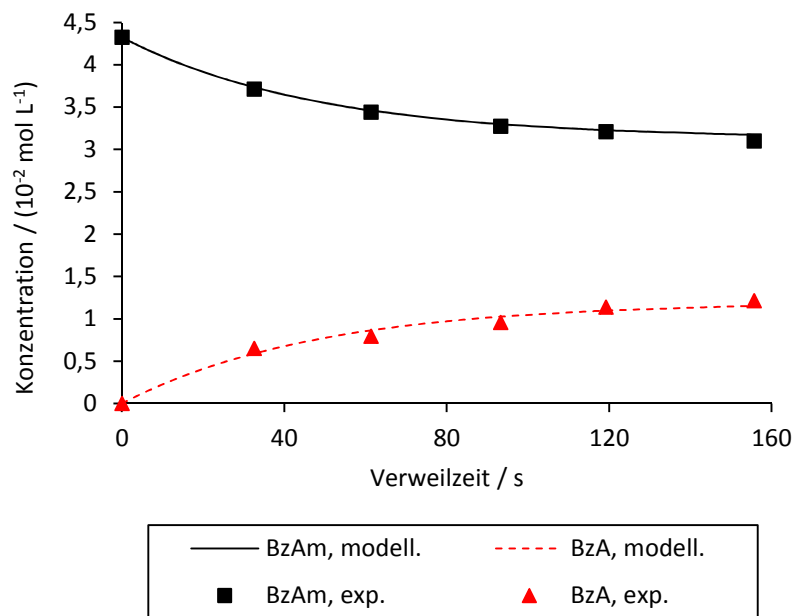


Abbildung 4-59: Umsetzung von BzAm bei 350 °C und 23 MPa: Vergleich des modellierten und experimentellen Konzentrationsverlaufs von BzAm und BzA.

Nach der Modellierung werden die in Tab. 4-14 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,\text{BzAm}}$ und $k_{-1,\text{BzAm}}$ für die Hin- und Rückreaktion erhalten.

Tabelle 4-14: Modellierte Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,\text{BzAm}}$ und $k_{-1,\text{BzAm}}$ als Funktion des Druckes und der Temperatur.

p / MPa	$T / ^\circ\text{C}$	$k_{1,\text{BzAm}} / \text{s}^{-1}$	$k_{-1,\text{BzAm}} / \text{s}^{-1}$
23	300	3,42E-03	2,45E-02
	325	3,23E-03	9,94E-03
	350	5,78E-03	1,50E-02
30	300	2,53E-03	1,76E-02
	325	3,28E-03	1,08E-02
	350	5,03E-03	1,02E-02

Werden $k_{1,BzAm}$ und $k_{-1,BzAm}$ miteinander verglichen, lässt sich erkennen, dass die Abreaktion von BzA deutlich schneller als dessen Bildung abläuft, wobei die Geschwindigkeitskonstante $k_{-1,BzAm}$ der Rückreaktion eine Größenordnung größer als die $k_{1,BzAm}$ der Hinreaktion ist. Bei niedrigerer Temperatur ist die Abweichung zwischen $k_{1,BzAm}$ und $k_{-1,BzAm}$ mehr ausgeprägt. Während bei der Dehydratisierung von AmA und VAm die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion mit der Temperatur zunehmen, sinkt in diesem Fall die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion $k_{-1,BzAm}$ mit der Temperatur ab (Abb. 4-60).

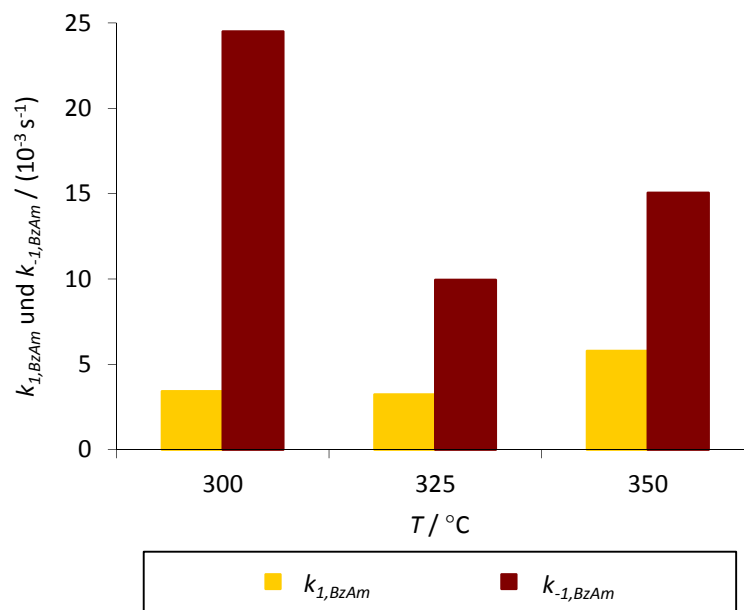


Abbildung 4-60: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,BzAm}$ und $k_{-1,BzAm}$ bei 23 MPa.

Der Druck hat keinen signifikanten Einfluss auf $k_{1,BzAm}$ und $k_{-1,BzAm}$. In Abb. 4-61 sind als Beispiel die erhaltenen Werte von $k_{1,BzAm}$ bei 23 und 30 MPa zusammen aufgetragen. Diese sind bei allen Temperaturen nahezu gleich.

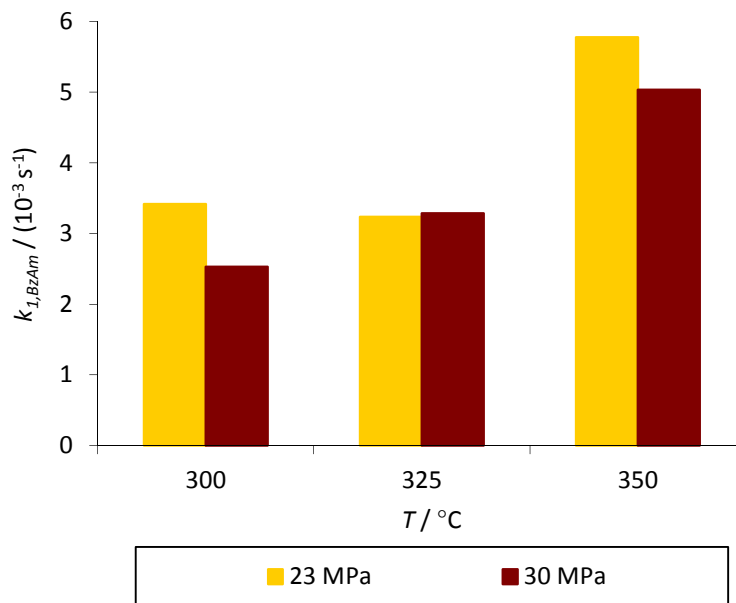


Abbildung 4-61: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,BzAm}$ bei 23 und 30 MPa.

Abb. 4-62 zeigt die Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{A1,BzAm}$ und des präexponentiellen Faktor $k_{01,BzAm}$. Die aus der Modellierung ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der Dehydratisierung von BzAm in 1 M Ammoniaklösung unter nahkritischen Bedingungen sind in Tab. 4-15 zu finden.

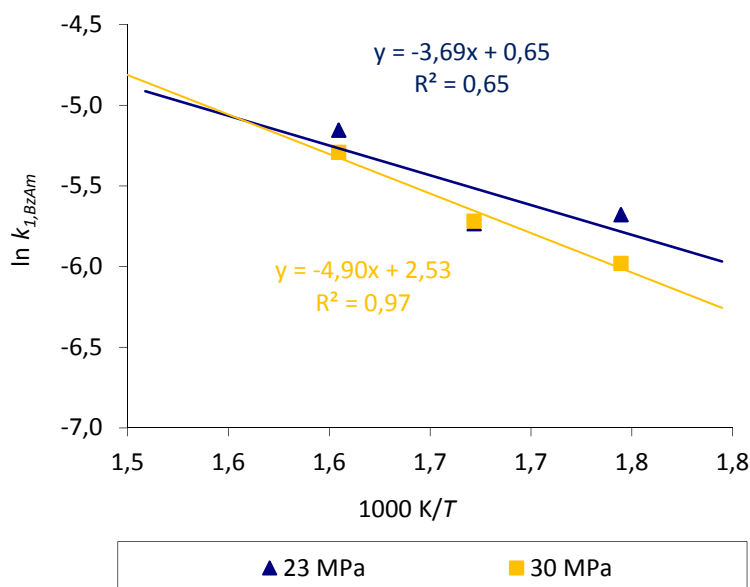


Abbildung 4-62: Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{A1,BzAm}$ und des präexponentiellen Faktor $k_{01,BzAm}$

Die Druckunabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten lässt sich durch die gleichen erhaltenen Aktivierungsenergien bei den beiden untersuchten Drücken bestätigen. Die negativen Aktivierungsenergien der Rückreaktion $E_{A-1, \text{BzAm}}$ sind eine Folge des Abfalls der Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Temperatur. Die Auftragung nach Arrhenius kann in diesem Fall nicht sinnvoll angewendet werden.

Tabelle 4-15. Die aus der Modellierung ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der Umsetzung von BzAm.

p / MPa	$E_{A1, \text{BzAm}} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$k_{01, \text{BzAm}} / \text{s}^{-1}$	$E_{A-1, \text{BzAm}} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$k_{0-1, \text{BzAm}} / \text{s}^{-1}$
23	31	1,92E+00	-30	3,68E-05
30	41	1,26E+01	-33	1,72E-05

4.3.3. Verfahrensvorschlag

Nach der Untersuchung der Umsetzung von BzA und BzAm in nah- und überkritischem Wasser kann festgestellt werden, dass die Herstellung von BzN aus wässriger BzAm-Lösung nach einem Zweireaktorkonzept ebenfalls möglich ist. Allerdings muss die erste Stufe-die Dehydratisierung von BzAm zu BzA-im Überschuss von Ammoniak durchgeführt werden. Bei der Untersuchung der Umsetzung von AA in nah- und überkritischem Wasser wurde jedoch gezeigt, dass Ammoniak negative Wirkung auf diese Umsetzung ausübt (Abschnitt 2.4.1). Zur Überprüfung wurde im Rahmen dieser Arbeit die Umsetzung von BzA in einer 1 M Ammoniaklösung bei 430 °C und 23 MPa durchgeführt. Das gleiche Verhalten wird ebenfalls beobachtet, wobei in Anwesenheit von Ammoniak der Umsatz an BzA deutlich absinkt (Abb. 4-63). Aus diesem Grund soll Ammoniak von dem Reaktorausstrag der Umsetzung von BzAm abgetrennt werden, bevor dieser in den nächsten Reaktor zur weiteren Umsetzung zu BzN gelangt.

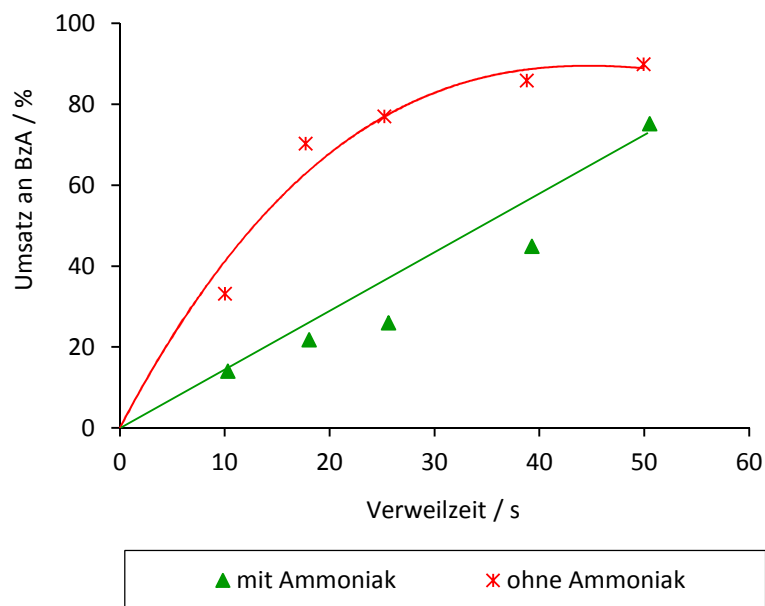


Abbildung 4-63: Umsätze an BzA bei 23 MPa und 430 °C ohne und mit Zugabe von Ammoniak (1 M). Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

In Abb. 4-64 ist ein Verfahrensvorschlag für die Herstellung von BzN aus einer wässrigen BzAm-Lösung abgebildet. Im ersten Reaktor wird BzAm in einer 1 M Ammoniaklösung bei 350 °C und 23 MPa umgesetzt. Nach der Abtrennung von Ammoniak in Kolonne 1 wird das Reaktionsgemisch in den zweiten Reaktor geleitet, welcher bei 510 °C und 23 MPa getrieben wird. Die Gewinnung von BzN könnte aufgrund des hohen Siedepunktes und der geringen Konzentration mit Hilfe der Extraktion und der anschließenden Rektifikation erfolgen. In Kolonne 2 und 3 wird das Extraktionsmittel rückgewonnen. Nach der Separation von BzA und BzAm werden diese in die Reaktoren zurückgeführt.

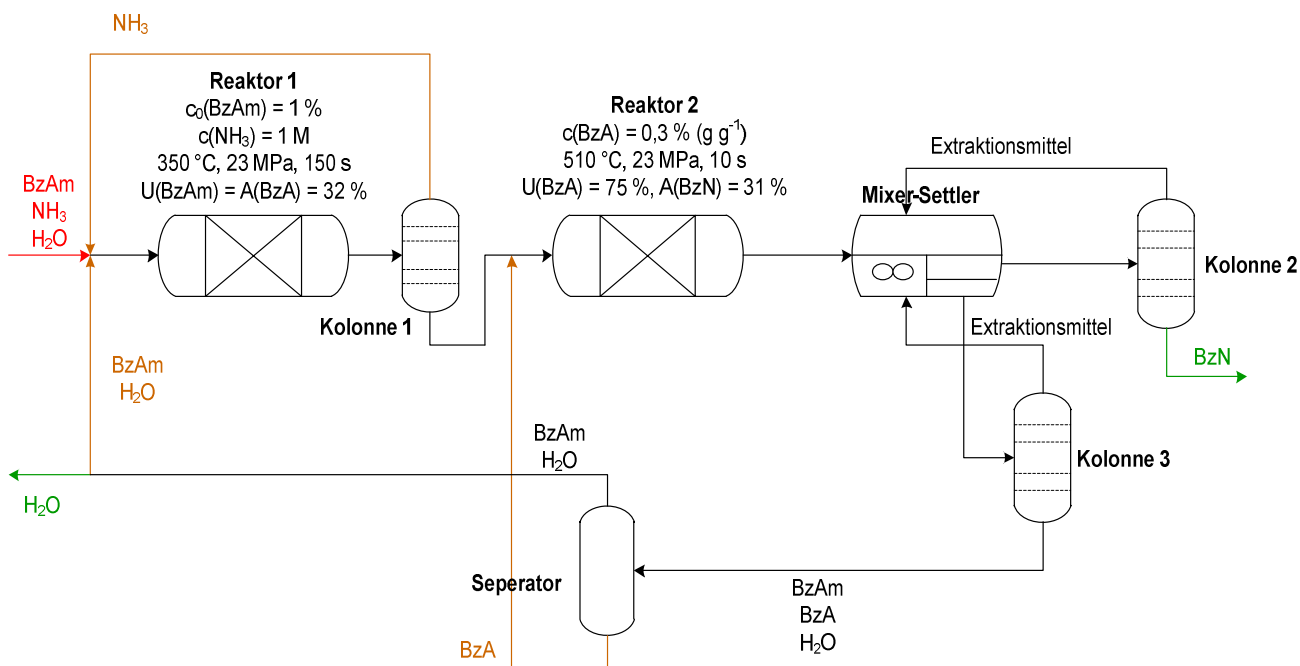


Abbildung 4-64: Verfahrensvorschlag für die Herstellung von BzN aus wässriger BzAm-Lösung.

4.4. Bernsteinsäurenitrile

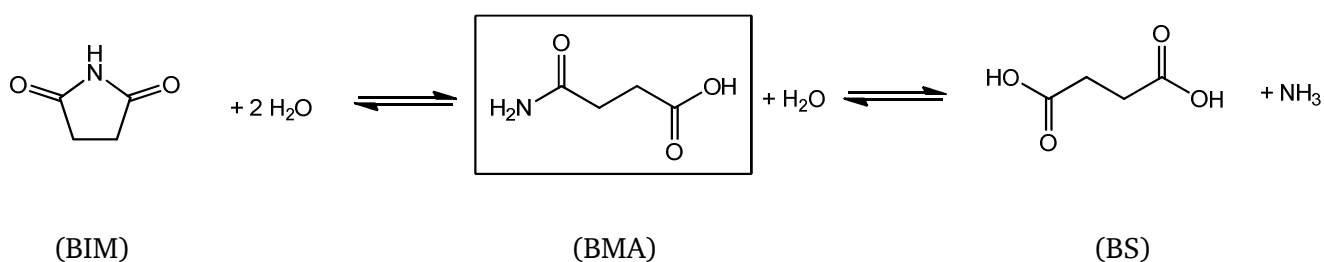
Die Umsetzung des Ammoniumsalzes einer Dicarbonsäure wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht. Als Modellsubstanz wird eine Bernsteinsäure (BS)/NH₃-Mischung verwendet, da das Ammoniumsalz von BS nicht käuflich ist. Ziel ist das Herausarbeiten des Reaktionsnetzes. Vergleichend mit der Umsetzung von AmA, VAm und BzAm in nah- und überkritischem Wasser, soll überprüft werden, ob eine Nitrilbildung aus ammoniakalischer BS-Lösung möglich ist. Da BS thermisch nicht stabil ist, wurden alle Versuche in einem Temperaturbereich von 250 bis 400 °C bei einer Verweilzeit von bis zu ca. 200 s durchgeführt. Der Reaktionsdruck wurde von 23 bis 35 MPa variiert. Hierbei wurde ebenfalls zuerst in die Umsetzung von Amiden und dann der BS/NH₃-Mischung eingegangen.

4.4.1. Umsetzung von Bernsteinsäuremonoamid

4.4.1.1. Temperatureinfluss

Die Umsetzung von Bernsteinsäuremonoamid (BMA) wurde bei sehr kurzen Verweilzeiten von 7 bis 36 s durchgeführt. Die Konzentration von BMA betrug 1 % (g g⁻¹). Mit Hilfe der HPLC und GC-MS wurde festgestellt, dass bei der Umsetzung von BMA vorwiegend BS infolge der Hydrolyse entsteht. Anders als bei der Umsetzung von AA, VA und BzA wird hierbei keine Nitrilverbindung gebildet. Stattdessen wird Bernsteinsäureimid (BIM) als Produkt der Dehydratisierung aufgrund der hohen Stabilität

einer 5-Ringverbindung erhalten. In Schema 4-16 ist die Reaktionsgleichung für diese Reaktion abgebildet.



Schema 4-16: Reaktionsschema zur Umsetzung von BMA.

Die Umsetzung von BMA läuft sehr schnell ab. Bei allen untersuchten Reaktionsbedingungen wird ein vollständiger Umsatz an BMA erhalten. In Abb. 4-65 ist der Umsatz an BMA als Funktion der Verweilzeit bei 30 MPa und verschiedenen Temperaturen dargestellt.

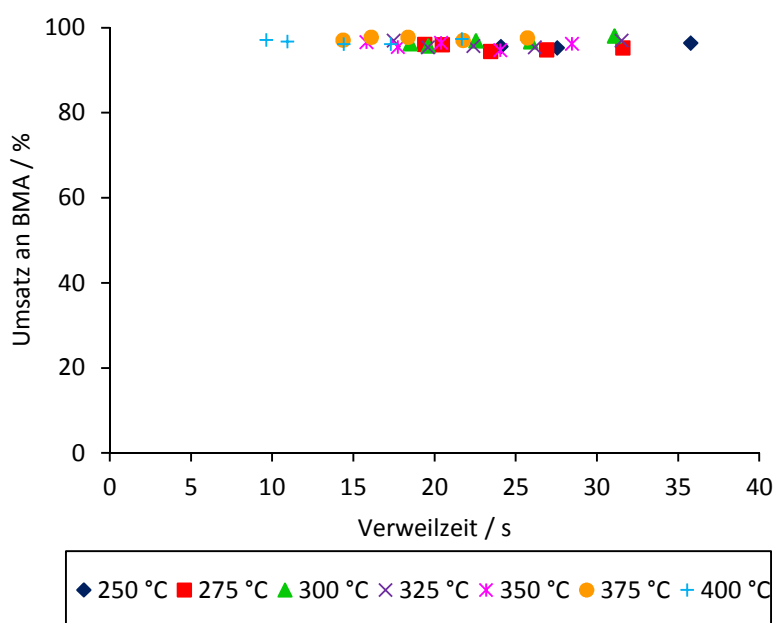


Abbildung 4-65: Umsätze an BMA bei 30 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Bereits bei 250 °C und einer Verweilzeit von 20 s wird BMA nahezu vollständig (ca. 94 %) umgesetzt. Aufgrund der Pumpenleistung konnten keine Messungen bei kleineren Verweilzeiten durchgeführt werden.

Im Gegensatz dazu sind die Selektivität an BIM und BS temperaturabhängig. In Abb. 4-66 und 4-67 sind diese in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 30 MPa und verschiedenen Temperaturen aufgetragen.

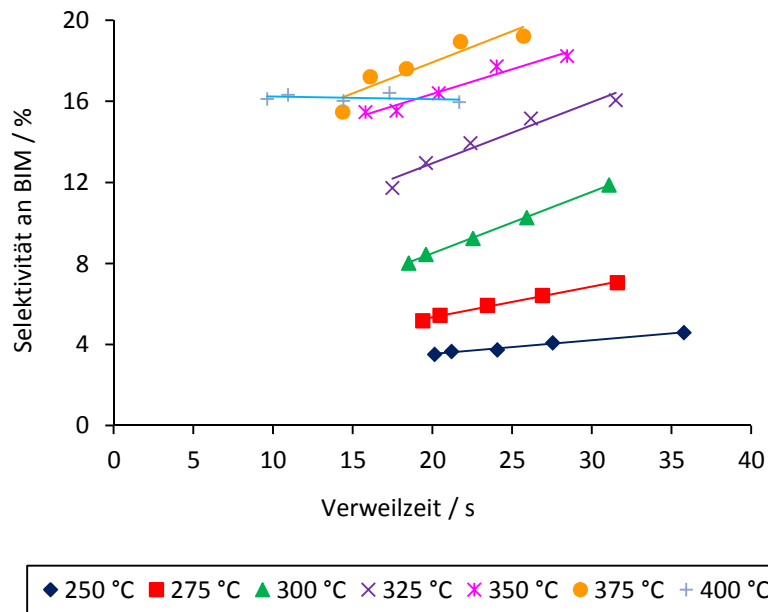


Abbildung 4-66: Selektivitäten an BIM bei 30 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

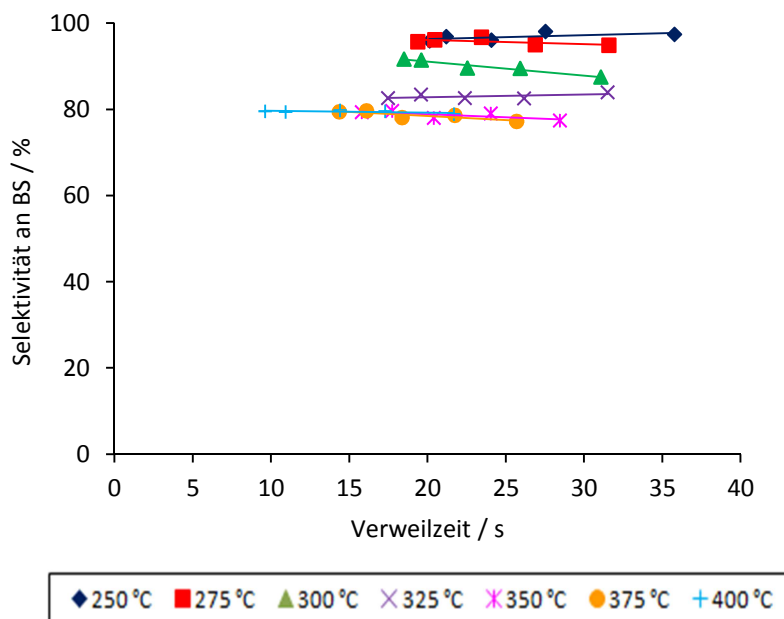


Abbildung 4-67: Selektivitäten an BS bei 30 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Selektivität an BIM bis 350 °C mit der Temperatur zunimmt, während es für BS das Umgekehrte gilt. Ab 350 °C zeigt sich keine Änderung der beiden Selektivitäten. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung, dass die Dehydratisierung durch Temperaturerhöhung begünstigt wird (Abschnitt 4.1.1). Außerdem kann hierbei die typischen Selektivitätsverläufe einer Parallelreakti-

on erkannt werden, wobei die Selektivität des jeweiligen Produktes unabhängig von der Verweilzeit ist und somit während der Umsetzung nahezu unverändert bleibt. Die Gesamtselektivität der Reaktion von ca. 100 % bestätigt, dass keine weiteren Nebenprodukte gebildet werden.

4.4.1.2. Druckeinfluss

Um den Druckeinfluss auf diese Reaktion zu charakterisieren, wurden die Versuche in einem Druckbereich von 23 bis 35 MPa durchgeführt. In Abb. 4-68 ist beispielhaft der Umsatz an BMA bei verschiedenen Drücken und 300 °C in Abhängigkeit der Verweilzeit aufgetragen.

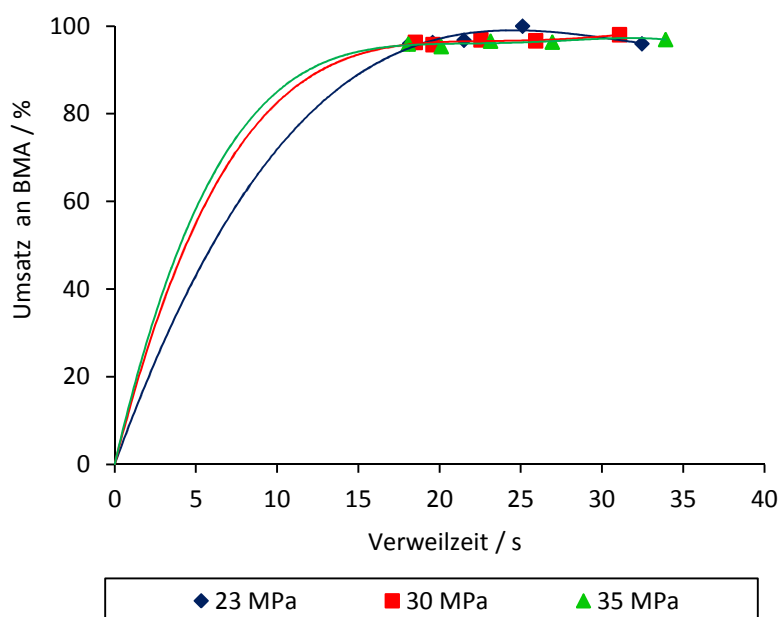


Abbildung 4-68: Umsätze an BMA bei 300 °C als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Abb. 4-68 zeigt, dass der Druck keinen Einfluss auf den Umsatz ausübt. BMA wird bei allen durchgeführten Messungen vollständig umgesetzt. Auch die Ausbeuten und Selektivitäten der Produkte sind unabhängig vom Druck. Die erhaltenen Kurven aller untersuchten Drücke liegen quasi auf einer gemeinsamen Kurve. Als Beispiel sind in Abb. 4-69 die Selektivitäten an BIM bei 300 °C als Funktion der Verweilzeit und verschiedenen Drücken ersichtlich.

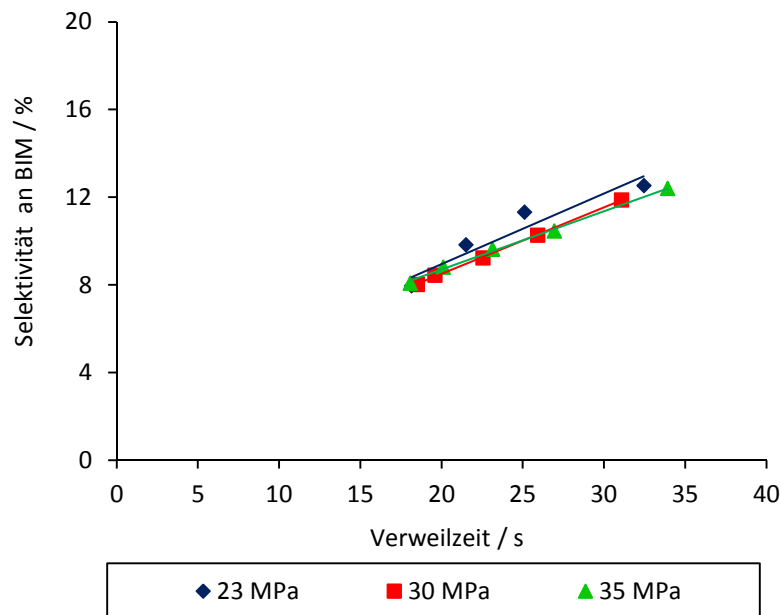


Abbildung 4-69: Selektivitäten an BIM bei 300 °C als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Die maximal erhaltene Selektivität bzw. Ausbeute an BIM beträgt unabhängig vom Druck ca. 19 % bei 375 °C und einer Verweilzeit von 24 s, während die maximal erhaltene Selektivität und Ausbeute an BS von ca. 98 % und 93 % bei 250 °C und einer Verweilzeit von 35 s liegen.

4.4.1.3. Einfluss von Zusätzen

Zur Überprüfung, ob die Reaktion durch Zugabe von Zinksulfat (500 ppm) oder Schwefelsäure (300 ppm) beeinflusst werden kann, wurden jeweils Versuche bei 30 MPa, 300 (nahkritisch) und 400 °C (überkritisch) durchgeführt. In Abb. 4-70 und 4-71 sind die Umsätze an BMA und die Selektivitäten an BIM bei 300 °C mit und ohne Zugabe von Zinksulfat und Schwefelsäure miteinander verglichen. Es ist zu erkennen, dass die Zusätze keinen Einfluss auf die Umsetzung von BMA haben. Das gleiche Verhalten wird bei 400 °C ebenfalls beobachtet.

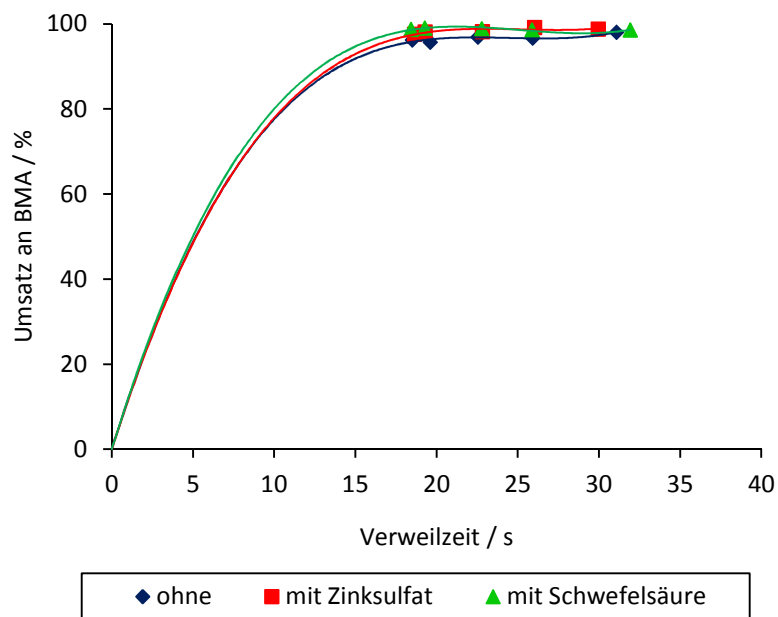


Abbildung 4-70: Umsätze an BMA bei 300 °C und 30 MPa ohne und mit Zugabe von Zinksulfat und Schwefelsäure. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

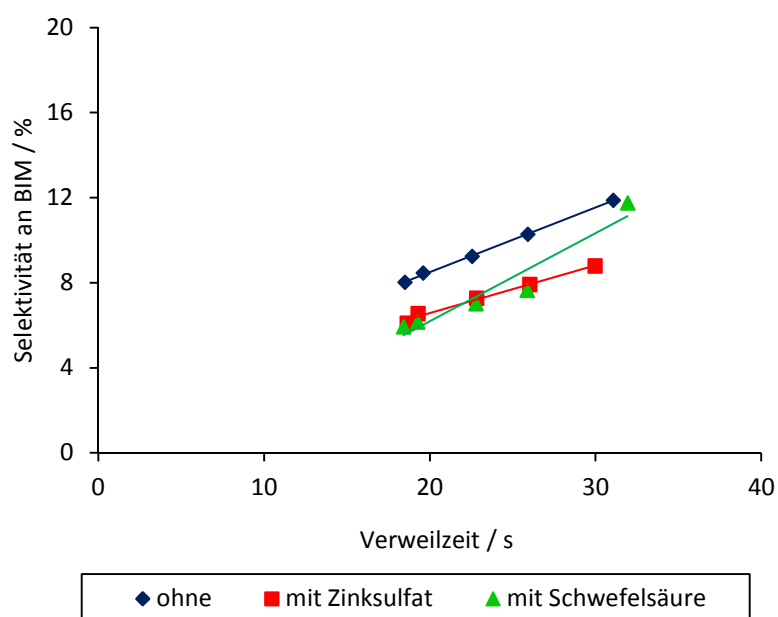
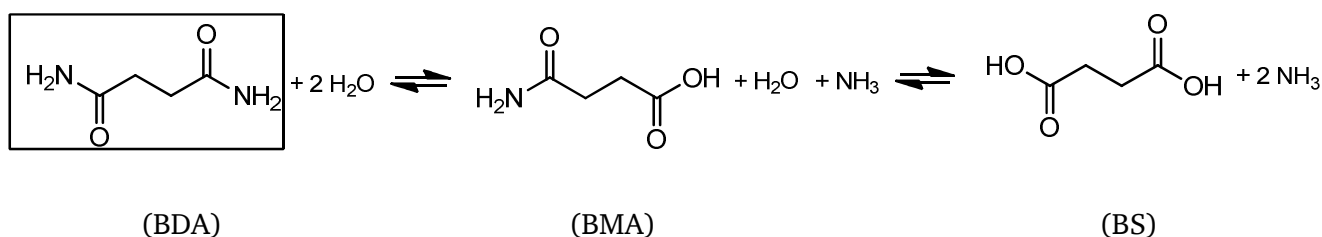


Abbildung 4-71: Selektivitäten an BIM bei 300 °C und 30 MPa ohne und mit Zugabe von Zinksulfat und Schwefelsäure. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

4.4.2. Umsetzung von Bernsteinsäurediamid

Bei der Untersuchung der Umsetzung einer 0,5 % (g g^{-1})igen Bernsteinsäurediamid (BDA)-Lösung wurde keine Nitrilbildung beobachtet. Hierbei wird BDA nach einer Folgereaktion über BMA zu BS

hydrolysiert. Als Produkte werden BS und BMA erhalten. In Schema 4-17 ist die aus den Messergebnissen erstellte Reaktionsgleichung dargestellt.



Schema 4-17: : Reaktionsschema zur Umsetzung von BDA.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von BDA bei 23 MPa, lässt es sich erkennen, dass der Umsatz an BDA kontinuierlich bis zu einer Temperatur von 350 °C steigt. Von 350 bis 400 °C nimmt der Umsatz bei einer gleichen Verweilzeit einen nahezu konstanten Wert an und nach 80 s wird ein vollständiger Umsatz an BDA erreicht. Das Gleichgewicht wird je nach Reaktionstemperatur nach ca. 1 bis 3 min eingestellt (Abb. 4-72).

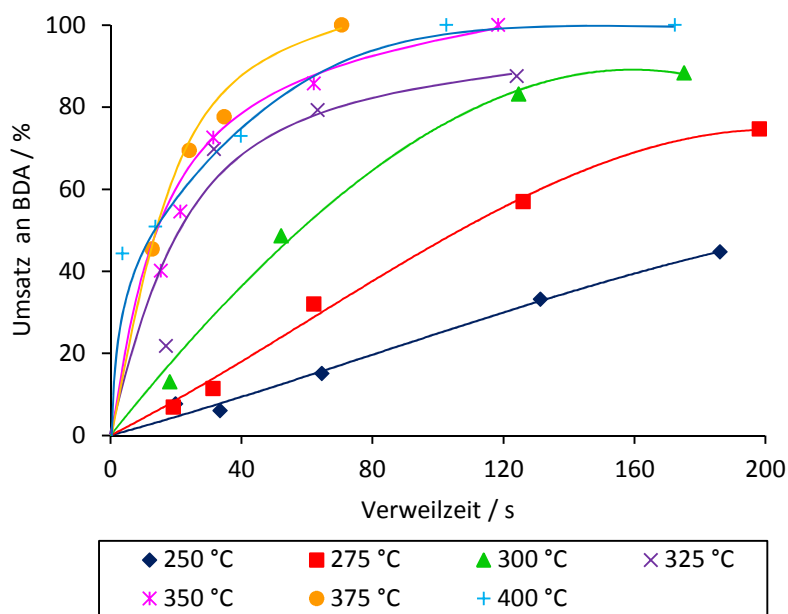


Abbildung 4-72: Umsätze an BDA bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, wird BMA schnell zu BS hydrolysiert. Daher ist BS bei allen Messungen das Hauptprodukt, während das Zwischenprodukt BMA nur in kleinen Mengen entsteht. In Abb. 4-73 sind die entsprechenden Selektivitäten an BS bei 23 MPa zu erkennen. Diese liegt über den gesamten Temperaturbereich bei ca. 80 bis 90 %.

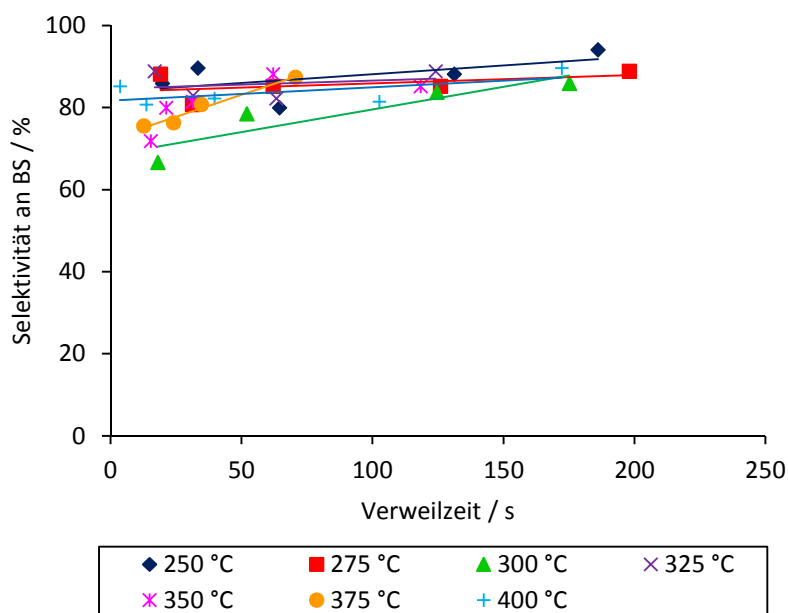
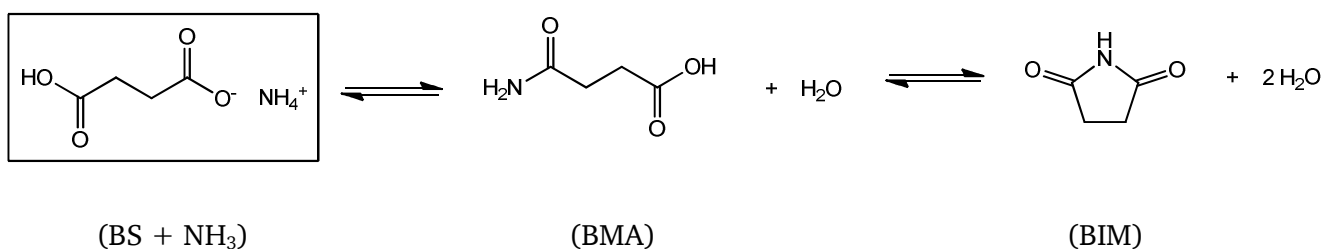


Abbildung 4-73: Selektivitäten an BS bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Für die Umsetzung von BDA wurden die Versuche zur Untersuchung des Einflusses von Druck und Zinksulfat bzw. Schwefelsäure ebenfalls durchgeführt. Allerdings wurde keine Änderung hinsichtlich des Umsatz-, Selektivitäts- und Ausbeutenverhaltens beobachtet. Druck und Zinksulfat bzw. Schwefelsäure üben daher keine Wirkung auf diese Umsetzung aus.

4.4.3. Umsetzung von Bernsteinsäure/Ammoniak-Mischungen

Zur Untersuchung der Umsetzung von Ammoniumsuccinat in nah- und überkritischem Wasser wurde zuerst eine Mischung aus BS und NH_3 mit einem Molverhältnis von 1:1 angesetzt. Die Konzentration von BS betrug 1 % (g g^{-1}). Aus den Analytikergebnissen wurde festgestellt, dass unter den durchgeführten Reaktionsbedingungen die ammoniakalische BS zweistufig zu BMA und BIM dehydratisiert wird. Das Reaktionsschema ist in Schema 4-18 gezeigt.



Schema 4-18: Reaktionsschema zur Umsetzung einer 1:1-BS/ NH_3 -Mischung.

In Abb. 4-74 sind die Umsätze an BS bei 23 MPa und verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Verweilzeit dargestellt.

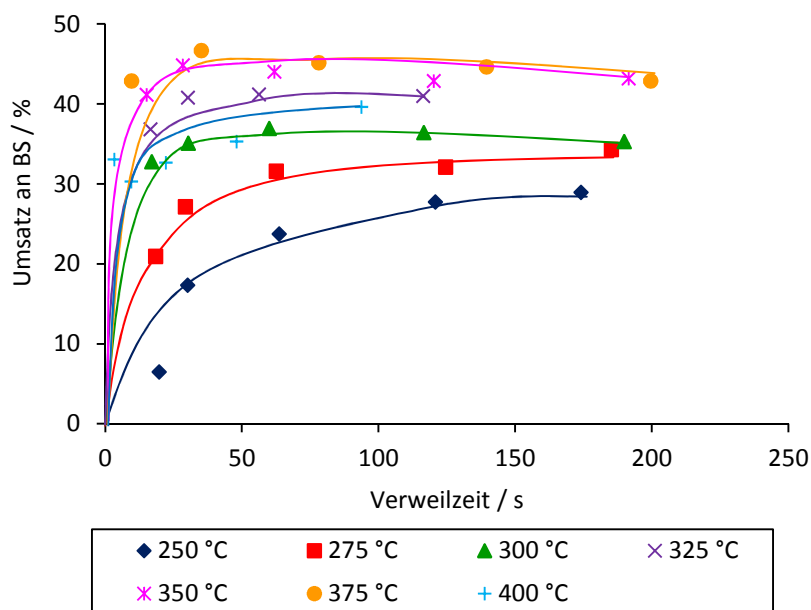


Abbildung 4-74: Umsätze an BS bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Bei 250 und 275 °C steigt der Umsatz mit zunehmender Verweilzeit zuerst an (bis 30 s) und bleibt dann nahezu konstant. Über 275 °C ändert sich dieser durch Variation der Verweilzeit jedoch nicht, was darauf hindeutet, dass das Reaktionsgleichgewicht im untersuchten Verweilzeitsbereich bereits eingestellt wird. Werden die Umsätze an BS bei verschiedenen Temperaturen verglichen, ist zu erkennen, dass der Umsatz im nahkritischen Bereich bis 350 °C mit steigender Temperatur zunimmt. Im Bereich von 350 bis 375 °C ist keine deutliche Änderung festzustellen. Bei 400 °C sinkt der Umsatz wieder leicht ab, was bei den vorher untersuchten Umsetzungen von Ammoniumsalzen ebenfalls beobachtet wird. Diese Umsetzung läuft druckunabhängig und ein maximaler Umsatz an BS von ca. 45 % wird bei 350 °C und einer Verweilzeit von 28 s erreicht.

Abb. 4-75 zeigt die Auftragung der Selektivität an BIM bei 23 MPa und verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Mit der Temperatur steigt diese bei einer konstanten Verweilzeit bis 325 °C zu, um dann oberhalb 325 °C unverändert zu bleiben. Für die Selektivität an BMA gilt das Umgekehrte. Die Bildung von BIM wird somit bei hoher Temperatur mehr begünstigt. Aufgrund der Gleichgewichtseinstellung können hierbei die typischen Selektivitätsverläufe einer Folgereaktion nicht gesehen werden. Die Gesamtselektivität beträgt bei allen Messungen nahezu 100 %. Dies bestätigt die Auswertung der HPLC, wobei keine Nebenprodukte erkannt werden.

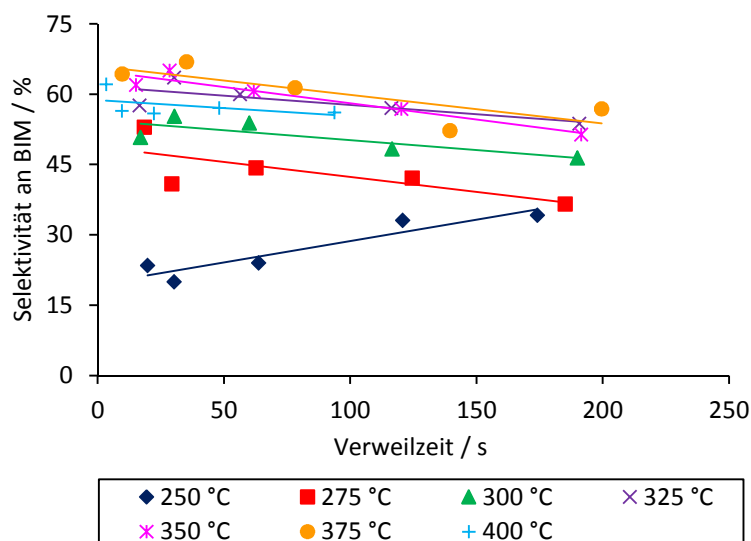


Abbildung 4-75: Selektivitäten an BIM bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Um den Einfluss von Ammoniak auf die Umsetzung zu überprüfen sowie um festzustellen, ob BDA aus ammoniakalischer BS-Lösung gebildet werden kann, wurde das Molverhältnis von BS zu NH_3 auf 1:2 erhöht. Die Umsetzung dieser Mischung erfolgte bei den gleichen Bedingungen wie die der 1:1-Mischung. Dabei werden ebenfalls nur BMA und BIM als Produkte erhalten. Obwohl das gleiche Umsatz- und Selektivitätsverhalten gegen Temperatur und Druck wie bei der Umsetzung der 1:1-Mischung beobachtet werden, werden durch Erhöhung der NH_3 -Konzentration eine Zunahme des Umsatzes an BS und eine Abnahme der Selektivität an BIM beobachtet. In Abb. 4-76 und 4-77 sind die Umsätze an BS und die Selektivitäten an BIM der Umsetzung beider Mischungen bei 300 °C und 23 MPa miteinander verglichen. Hierbei wird eine Zunahme bzw. Abnahme um ca. 10 % zu sehen.

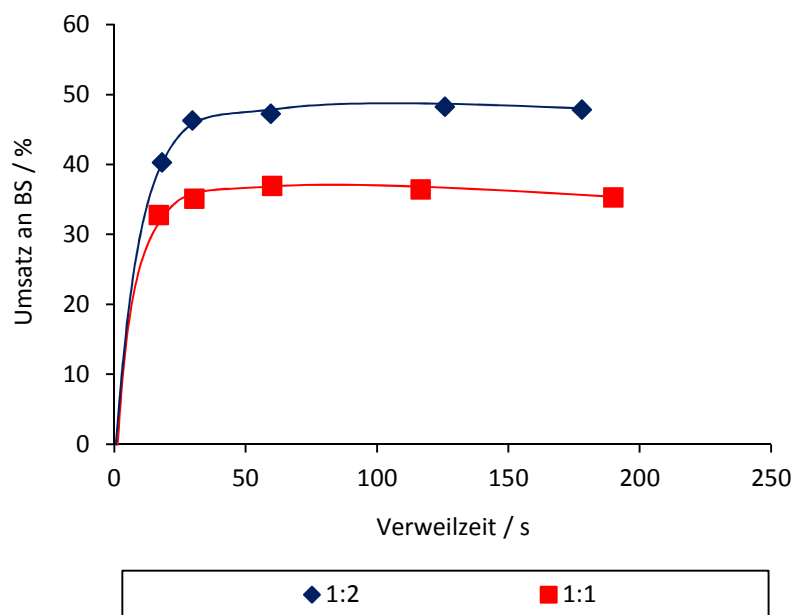


Abbildung 4-76: Umsätze an BS bei 300 °C, 23 MPa und unterschiedlichen Molverhältnissen von BS zu NH_3 . Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

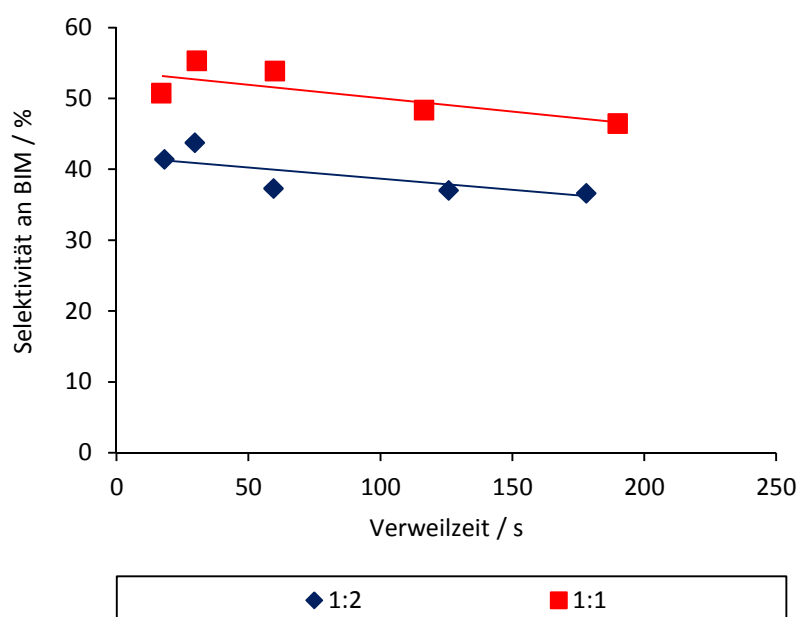


Abbildung 4-77: Selektivitäten an BIM bei 300 °C, 23 MPa und unterschiedlichen Molverhältnissen von BS zu NH_3 . Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

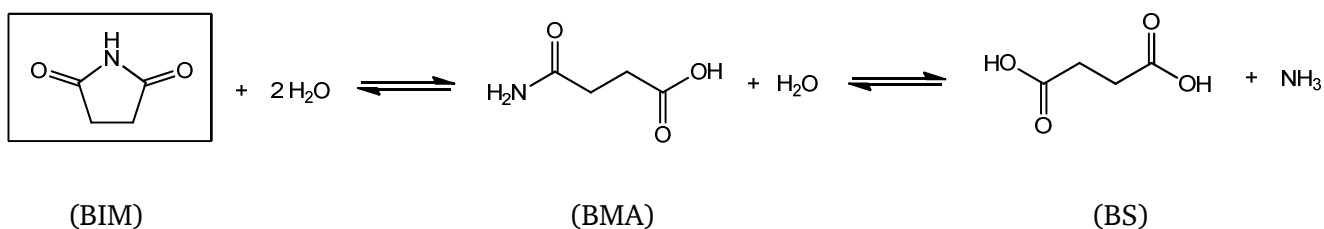
Der beobachtete Einfluss der NH_3 -Konzentration lässt sich dadurch begründen, dass bei einem Molverhältnis von BS zu NH_3 von 1:2 einerseits das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben wird, was zu einem höheren Umsatz an BS führt. Andererseits kann das überschüssige NH_3 mit BMA zu einem Ammoniumsalz reagieren. Dieses wird jedoch nicht zu BIM weiter umgesetzt und

anhand der verwendeten HPLC auch als BMA detektiert. Die daraus resultierende Selektivität an BIM nimmt deswegen ab, während die an BMA ansteigt.

Bei der Untersuchung der Umsetzung von ammoniakalischen BS-Lösungen wurden Versuche mit Zugabe von Zinksulfat und Schwefelsäure ebenfalls durchgeführt. Allerdings wurde kein Einfluss der Zusätze erkannt.

4.4.4. Umsetzung von Bernsteinsäureimid

Zum Vervollständigen des Reaktionsnetzes wurde die Stabilität des Produktes BIM in nah- und überkritischem Wasser ebenfalls betrachtet. Hierbei konnte festgestellt werden, dass BIM über die Zwischenstufe BMA zu BS hydrolysiert wird (Schema 4-19).



Schema 4-19: Reaktionsschema zur Umsetzung von BIM.

Der Umsatz an BIM ist in Abb. 4-78 als Funktion der Verweilzeit bei 23 MPa und verschiedenen Temperaturen gezeigt. Dieser zeigt keine signifikante Temperaturabhängigkeit. Lediglich zwischen 250 und 300 °C ist eine Umsatzsteigerung mit der Temperatur bei kleinen Verweilzeiten (bis 60 s) zu erkennen. Von 300 bis 375 °C liegen die Umsatzkurven aufeinander. Der maximale Wert von 85 % wird bei 300 °C und einer Verweilzeit von ca. 120 s erhalten. Bei 400 °C nimmt der Umsatz an BIM wieder ab.

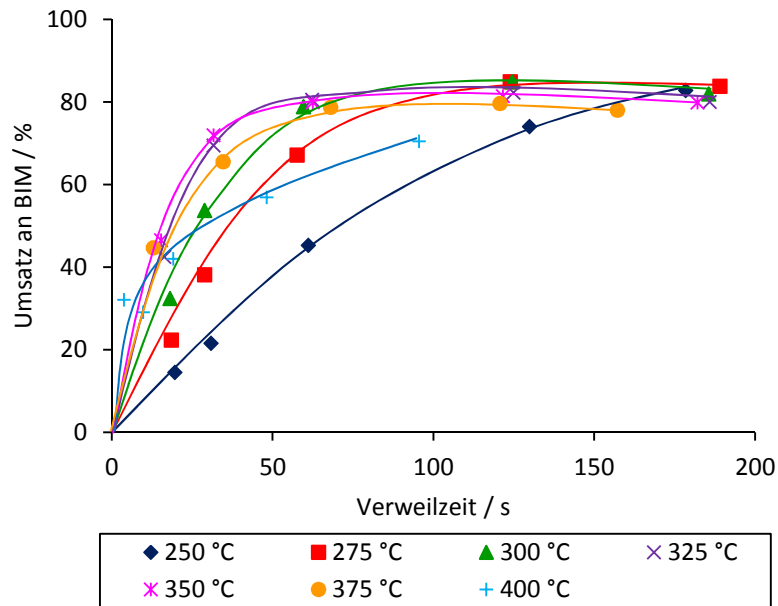


Abbildung 4-78: Umsätze an BIM bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit und unterschiedlichen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

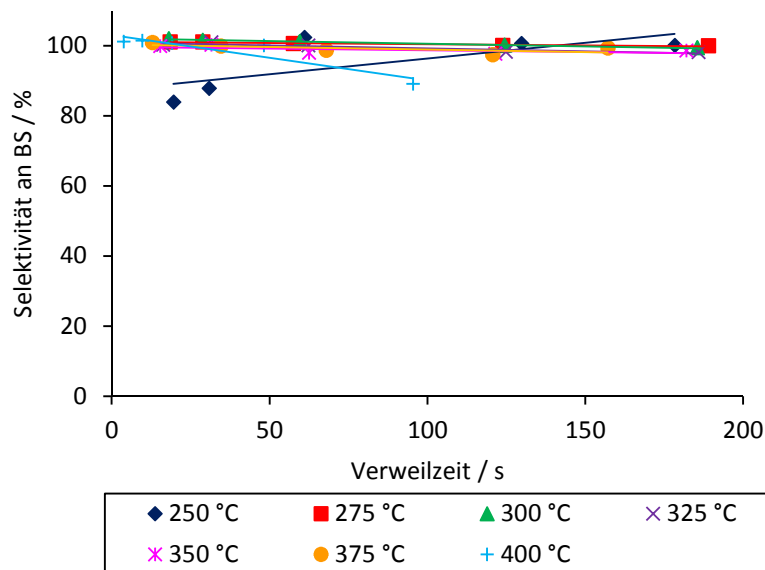


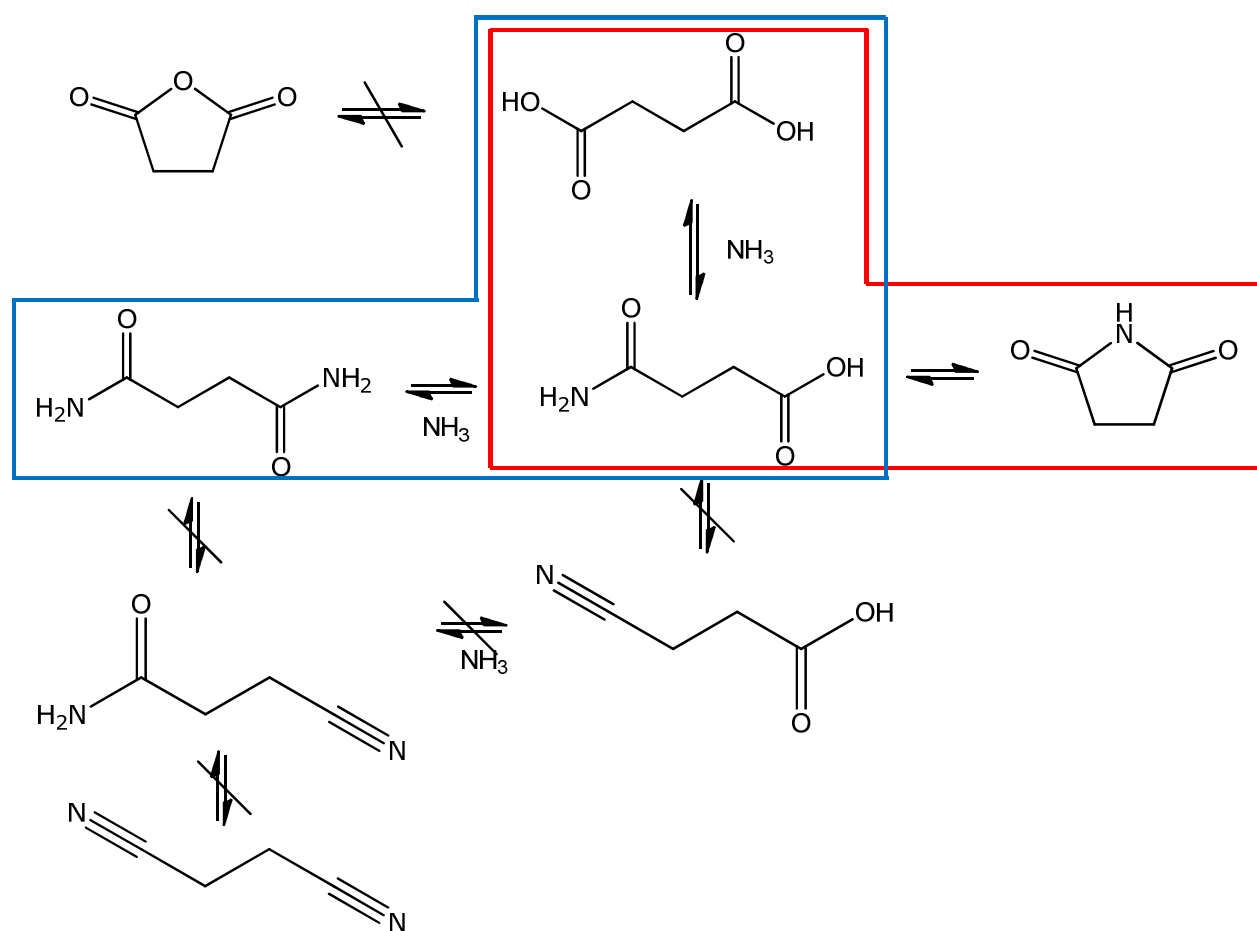
Abbildung 4-79: Selektivitäten an BS bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Die Selektivität an BS beträgt über den gesamten Temperatur- und Verweilzeitbereich nahezu 100 % (Abb. 4-79). Das Zwischenprodukt BMA wird nur in Spuren erhalten. Somit liegt die Selektivität an BMA bei allen Versuchen im Bereich von 1 bis 4 %.

Der Druck sowie Zinksulfat und Schwefelsäure haben ebenfalls keinen Einfluss auf die Umsetzung von BIM.

4.4.5. Bestimmung der Reaktionskinetik

Schema 4-20 stellt das gesamte Reaktionsnetz mit den möglichst gebildeten Produkten bei der Umsetzung von BS und Ammoniak in nah- und überkritischem Wasser dar. Aus den Messergebnissen konnte festgestellt werden, dass es sich bei der Umsetzung von BS/ NH_3 -Mischung, BMA sowie BIM ausschließlich um die Gleichgewichtsreaktionen zwischen BS, BMA und BIM (rot), bei der Umsetzung von BDA um die zwischen BDA, BMA und BS handelt (blau).



Schema 4-20: Das gesamte Reaktionsnetz mit den möglichst gebildeten Produkten bei der Umsetzung von BS und Ammoniak in nah- und überkritischem Wasser.

Aufgrund der schnellen Gleichgewichtseinstellung bei allen untersuchten Umsetzungen wurden die experimentellen Daten direkt mit Hilfe des Programms *Presto-Kinetik*[®] modelliert, um die Geschwindigkeitskonstante der einzelnen beteiligten Reaktion zu bestimmen. In Tab. 4-16 ist eine Übersicht der aus der Modellierung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von 1:1-BS/ NH_3 -Mischung, BMA, BIM und BDA bei 250 °C angegeben. Es zeigt sich, dass die Hydrolyse von BMA zu BS

deutlich schneller als die anderen Reaktionen abläuft, wobei deren Geschwindigkeitskonstante zwei bis acht Größenordnungen größer ist.

Tabelle 4-16: Die aus der Modellierung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von 1:1-BS/NH₃-Mischung, BMA, BIM und BDA bei 250 °C.

Edukt	Reaktionsschritt	k / s^{-1}		
		23 MPa	30 MPa	35 MPa
BS	BS → BMA	1,29E-02	1,73E-02	8,26E-03
	BMA → BS	4,93E-02	7,44E-02	3,39E-02
	BMA → BIM	3,17E-02	2,78E-02	1,65E-02
	BIM → BMA	6,38E-02	5,39E-02	3,48E-02
BMA	BMA → BS	9,25E+06	3,80E+06	9,10E+06
	BS → BMA	5,75E+05	2,02E+05	2,46E+05
	BMA → BIM	4,93E-02	8,51E-02	6,42E-02
	BIM → BMA	5,44E-02	9,60E-02	1,68E-03
BIM	BIM → BMA	1,78E-02	9,67E-03	1,02E-02
	BMA → BIM	1,00E-02	1,00E-02	1,00E-02
	BMA → BS	2,45E+00	1,00E+00	1,00E+00
	BS → BMA	3,72E-02	2,52E-02	3,00E-02
BDA	BDA → BMA	2,91E-03	2,90E-03	2,95E-03
	BMA → BDA	8,34E-07	7,28E-07	1,00E-06
	BMA → BS	4,97E+00	4,29E+00	1,12E+00
	BS → BMA	3,05E-01	2,70E-01	8,44E-02

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien nach Arrhenius werden bei allen untersuchten Umsetzungen nur Messdaten bei Temperaturen von bis zu 350 °C betrachtet, weil bei 375 bzw. 400 °C keine signifikante Änderung bzw. eine Abnahme des Umsatzes zu erkennen ist. Als Beispiel ist die Auftragung für die Umsetzung einer 1:1-BS/NH₃-Mischung bei 23 MPa in Abb. 4-80 ersichtlich.

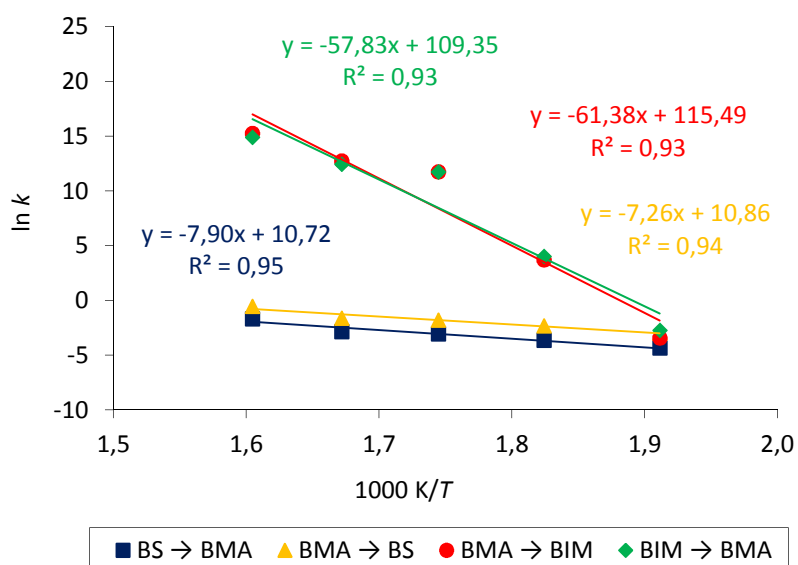


Abbildung 4-80: Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergien für die Umsetzung einer 1:1-BS/NH₃-Mischung bei 23 MPa.

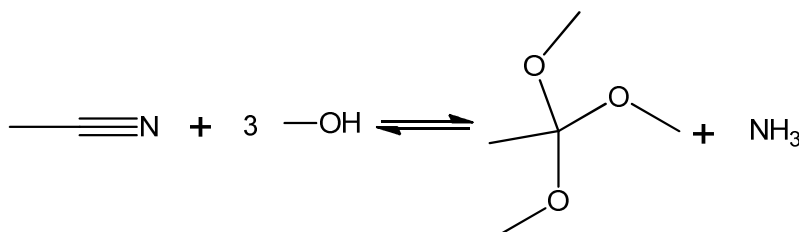
In Tab. 4-17 sind die gesamten ermittelten Aktivierungsenergien zusammengestellt. Es lässt sich erkennen, dass die Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Druck bei allen Reaktionen nicht signifikant ist, was die Druckunabhängigkeit der Umsetzungen bestätigt.

Tabelle 4-17: Die aus der Modellierung ermittelten Aktivierungsenergien der Umsetzung von 1:1-BS/NH₃-Mischung, BMA, BIM und BDA.

Edukt	Reaktionsschritt	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$		
		23 MPa	30 MPa	35 MPa
BS	BS \rightarrow BMA	66	53	75
	BMA \rightarrow BS	60	46	70
	BMA \rightarrow BIM	510	484	526
	BIM \rightarrow BMA	481	458	497
BMA	BMA \rightarrow BS	202	224	179
	BS \rightarrow BMA	187	223	188
	BMA \rightarrow BIM	65	50	67
	BIM \rightarrow BMA	38	23	110
BIM	BIM \rightarrow BMA	39	51	57
	BMA \rightarrow BIM	132	127	132
	BMA \rightarrow BS	9	27	36
	BS \rightarrow BMA	12	27	29
BDA	BDA \rightarrow BMA	71	70	72
	BMA \rightarrow BDA	369	370	382
	BMA \rightarrow BS	532	517	597
	BS \rightarrow BMA	558	544	619

4.5. Trimethylorthoacetat

Die Umsetzung von AN in nah- und überkritischem Methanol erfolgte mit einer AN-Konzentration von 5 % ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) bei einer Temperatur von 230 bis 310 °C, einem Druck von 10 bis 30 MPa und einer Verweilzeit von 43 s bis 9 min. Das Ziel der Versuche ist die Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Bildung von TMOA (Schema 4-21).



Schema 4-21: Umsetzung von AN in Methanol zu TMOA.

Allerdings wird bei allen untersuchten Bedingungen AN nicht umgesetzt. Aus diesem Grund wurde die Umsetzung von AN mit verschiedenen Zusätzen unterschiedlicher Säure- bzw. Basenstärke durchgeführt. Es ist hierbei zu beachten, dass die Reaktion aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit von TMOA wasserfrei ablaufen muss.

4.5.1. Einfluss verschiedener Zusätze

Die Versuche zur Untersuchung des Einflusses von Zusätzen auf die TMOA-Bildung wurden bei 30 MPa, 230 und 260 °C durchgeführt. Hierzu kamen Natriummethylat, 5-Ethyl-2-methylpyridin (MEP) und Triethylamin (TEA) als Basen, Trimethylborat (TMB) als Lewis-Säure, Essigsäure (ES) und Schwefelsäure 96 % als Säuren sowie H-MFI27 und H-BEA25 als Zeolithe zum Einsatz, wobei die Versuche mit Zeolithen ausnahmsweise in einem CSTR erfolgten.

Durch Zugabe von Natriummethylat (0,5 %) findet die Umsetzung von AN ebenfalls nicht statt. Beim Zusatz von MEP, TEA bzw. TMB (500 ppm bis 0,5 %) werden nur unter nahkritischen Bedingungen (bei 230 °C und 30 MPa) Spuren von TMOA gebildet. Während in Anwesenheit von MEP außer TMOA keine anderen Produkte erhalten werden, findet die Reaktion von TEA sowie TMB in Methanol bei einer Verweilzeit größer als 3 bzw. 2 min statt, wobei mehrere Substanzen detektiert wurden. Bei der Zugabe von ES entsteht nicht nur TMOA sondern auch Methylacetat infolge der sauerkatalysierten Veresterung von AN in nah- und überkritischem Methanol (Abschnitt 2.4.2) sowie der Zersetzung von TMOA.

In Abb. 4-81 sind die Konzentrationsverläufe von TMOA bei 230 °C, 30 MPa und Zugabe von MEP, TEA, TMB und ES dargestellt.

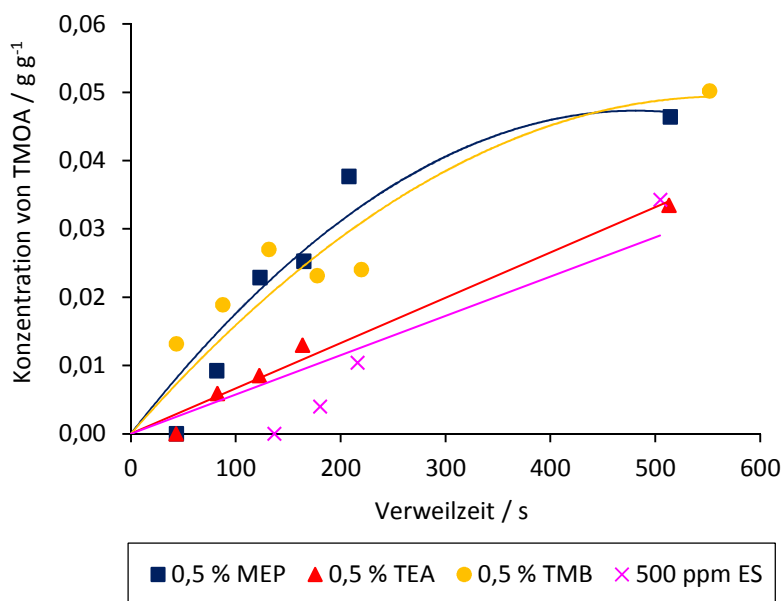


Abbildung 4-81: Konzentrationsverläufe von TMOA bei 230 °C, 30 MPa und Zugabe von MEP, TEA, TMB und ES. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Es lässt sich erkennen, dass die gebildete Menge an TMOA kontinuierlich mit der Verweilzeit ansteigt. Die maximale erhaltene Ausbeute an TMOA beträgt allerdings hierbei nur 0,34 % (bezogen auf der theoretisch, aus der Anfangskonzentration von AN berechneten 100 %-Ausbeute) bei Zugabe von TMB bzw. MEP und einer Verweilzeit von 9 min. Da die Umsätze an AN bei diesen Versuchen immer noch sehr klein sind und im Messfehlerbereich liegen ($< 10\%$), ist die Berechnung der Ausbeute nur eine qualitative Auswertung. Aufgrund der Pumpenleistung konnten Versuche bei längeren Verweilzeiten nicht durchgeführt werden. Außerdem bei längeren Verweilzeiten kann TMOA sich zersetzen.

Unter Verwendung von Schwefelsäure wird die Bildung von TMOA verschlechtert, wobei keine Spuren von TMOA zu erkennen sind. Stattdessen werden Dimethylether, Dimethoxymethan und Methylacetat gebildet, da diese starke Säure sowohl die Veretherung von Methanol und die Veresterung von AN als auch die Zersetzung von TMOA und die Oxidation von Methanol katalysieren kann.

Im Fall von Zeolithen entstehen neben Dimethylether, Dimethoxymethan und Methylacetat zusätzlich noch Acetamid und Trimethylamin; TMOA ist nicht nachweisbar. Ein maximaler Umsatz an AN von 19 % wird nur beim Versuch mit Zeolith H-MFI27 bei 230 °C und einer Verweilzeit von ca. 7 min erhalten. Die Bildung von Acetamid ist die Folge der Hydrolyse von AN mit dem durch die Veretherung und Veresterung entstehenden Wasser. Die katalytische Wirkung von Zeolithen auf die Bildung von

Aminen aus Methanol und Ammoniak wurde bereits in der Literatur beschrieben^[88]. Wahrscheinlich wird hierbei zuerst AN in nahkritischem Methanol zu TMOA und Ammoniak umgesetzt. Das TMOA zersetzt sich jedoch dann sofort zu Methylacetat, während Ammoniak mit Methanol zu Trimethylamin weiter reagiert.

Da die Umsätze an AN zu gering sind und es so scheint, dass Base eine positive Wirkung auf die Umsetzung von AN besitzt, wurde die Zugabe von Ammoniak in nah- und überkritischem Methanol ebenfalls untersucht. Da die Reaktionsmischung wasserfrei sein muss, erfolgten die Versuche mit gasförmigem Ammoniak in einem Batch-Reaktor bei 230 bis 270 °C und einer Reaktionszeit von 30 bis 360 min. Die Dichte der Reaktionsmischung im Reaktor wurde bei allen Versuchen konstant bei 0,4 g mL⁻¹ gehalten, während das Molverhältnis von Ammoniak zu AN von 1:1 bis 5:1 variiert wurde.

In Abb. 4-82 sind die Umsätze an AN bei 230 sowie 240 °C und einer Reaktionszeit von 360 min in Abhängigkeit vom Ammoniak/AN-Molverhältnis dargestellt.

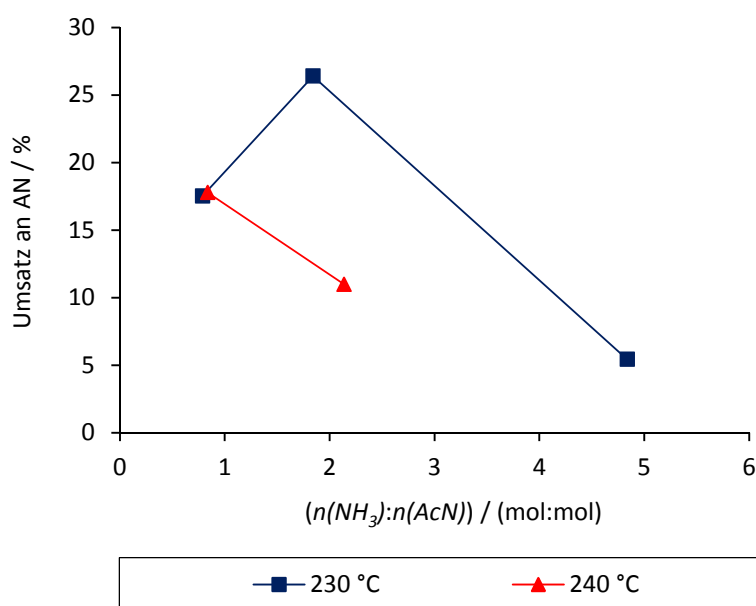


Abbildung 4-82: Umsätze an AN bei 230 sowie 240 °C und einer Reaktionszeit von 360 min in Abhängigkeit vom Ammoniak/AN-Molverhältnis. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Es ist deutlich zu sehen, dass der Umsatz an AN trotz der langen Reaktionszeit sehr klein ist. Ein Maximum von 26 % wird bei 230 °C und einem Ammoniak/AN-Molverhältnis von 2:1 erhalten. Durch Temperaturerhöhung (auf 240 °C) verringert sich der Umsatz. Da Ammoniak im Überschuss angesetzt wurde, liegt das Gleichgewicht der Reaktion zu TMOA wahrscheinlich auf der Seite von AN. Bei allen Versuchen mit Ammoniak wurden mit Hilfe des GC-MS festgestellt, dass TMOA nicht gebildet wird, stattdessen entstehen Dimethylether, Trimethylamin, Methylacetat und Acetamid.

In Tab. 4-18 wird eine Übersicht über die erhaltenen Produkte bei allen Versuchen mit Zusätzen wiedergegeben.

Tabelle 4-18: Die erhaltene Produkte bei der Umsetzung von AN mit verschiedenen Zusätzen.

Zusatz	Produkte
Natriummethylat (0,5 %)	• Keine Umsetzung
5-Ethyl-2-methylpyridin (500 ppm und 0,5 %)	• TMOA-Spuren
Triethylamin (0,5 %)	• TMOA-Spuren • Reaktion von TEA in Methanol bei Verweilzeit länger als 3 min
Trimethylborat (0,5 %)	• TMOA-Spuren • Reaktion von TMB in Methanol bei Verweilzeit länger als 2 min.
Essigsäure (500 ppm)	• TMOA-Spuren • Methylacetat
Schwefelsäure 96 % (500 ppm)	• Keine TMOA-Spuren • Dimethylether, Dimethoxymethan, Methylacetat
Zeolith (H-MFI27 und H-BEA25)	• Keine TMOA-Spuren • Dimethylether, Dimethoxymethan, Methylacetat, Acetamid, Trimethylamin
Ammoniak	• Keine TMOA-Spuren • Dimethylether, Methylacetat, Acetamid, Trimethylamin

4.5.2. Stabilität von Trimethylorthoacetat

Da TMOA sich leicht zersetzt, wurde die Stabilität von TMOA bei den untersuchten Reaktionsbedingungen untersucht. In Abb. 4-83 sind die Umsätze an TMOA bei 230 °C, 30 MPa und Zugabe verschiedener Zusätze dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass durch Zusatz von Säure die Zersetzung von TMOA begünstigt wird. Während bei Zugabe von TEA keine Umsetzung zu erkennen ist, wird TMOA in Anwesenheit von ES bei den untersuchten Reaktionsbedingungen vollständig umgesetzt. Als Produkte werden nicht nur Methylacetat sondern auch Dimethoxymethan gebildet. Dies weist darauf hin, dass die Oxidation von Methanol durch Zugabe von Säure ebenfalls katalysiert wird. Bei Zugabe von 500 ppm Schwefelsäure zersetzt sich TMOA bereits bei Raumtemperatur vollständig.

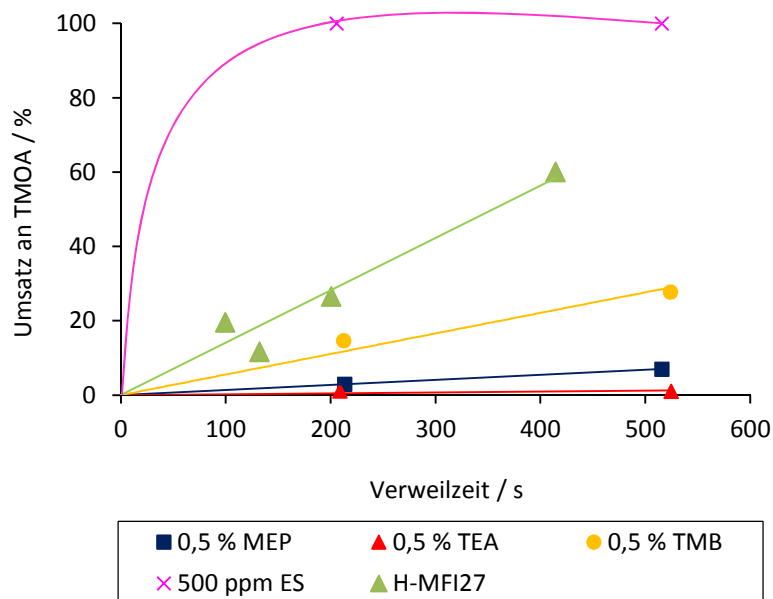
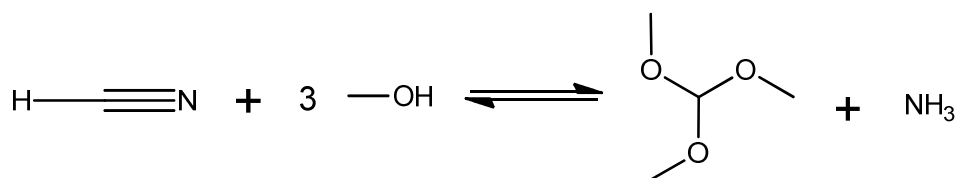


Abbildung 4-83: Umsätze an TMOA ($c_0 = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$) bei 230 °C, 30 MPa und Zugabe verschiedener Zusätze. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

4.6. Trimethylorthoformiat

Analog der Umsetzung von AN ist hierbei TMOF das Zielprodukt der Umsetzung von HCN in nah- und überkritischem Methanol (Schema 4-22).



Schema 4-22: Umsetzung von HCN in Methanol zu TMOF.

4.6.1. Temperatureinfluss

Die Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Umsetzung von HCN in nah- und überkritischem Methanol erfolgte zuerst bei 16 MPa, 230 bis 310 °C und einer Verweilzeit von bis zu 180 s. Die Anfangskonzentration von HCN betrug 5 % (g g⁻¹). Im Gegensatz zu AN wird bei der Umsetzung von HCN ohne Zusatz eine Bildung von TMOF in Spuren beobachtet. Wie bereits erwähnt, wurde für diese Umsetzung keine quantitative Auswertung durchgeführt. Als Maß für die Menge an TMOF und HCN wurden die Signalfäche und -höhe entnommen (Abschnitt 3.4.2). In Abb. 4-84 ist die Temperaturabhängigkeit der gebildeten Menge an TMOF bei 16 MPa abgebildet.

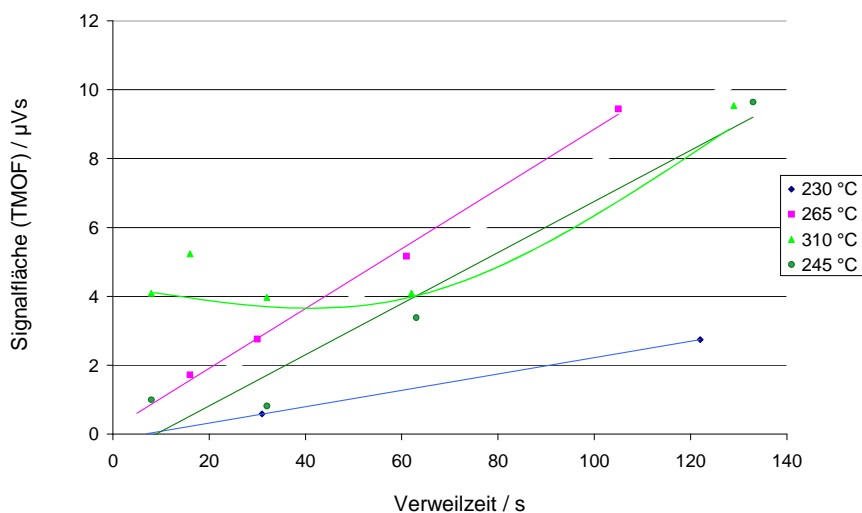


Abbildung 4-84: Abhängigkeit der Menge an TMOF von der Verweilzeit bei 16 MPa und verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Deutlich zu erkennen ist die geringe Menge an TMOF unter nahkritischen Bedingungen bei 230 °C. Ein Optimum der Reaktionstemperatur ergibt sich von 265 °C. Die deutlich höheren Mengen an TMOF bei niedrigen Verweilzeiten bei 310 °C sind möglicherweise auf einen höheren radialen Temperaturgradienten im Reaktoreingang bei niedrigen Verweilzeiten zurückzuführen. So beträgt die Temperaturdifferenz zwischen Heizblock und der Temperatur im inneren des Mediums bei der 310 °C Messung bis zu 100 °C. Unter diesen Bedingungen werden Acetonitril, Essigsäure, Acetamid, N-Formylacetamid und Diacetamid als Nebenprodukte gebildet. Die Untersuchung der Stabilität von TMOF bei einer Temperatur von 230 bis 290 °C und einer Verweilzeit von 180 s zeigt keine Zersetzung.

Abb. 4-84 zeigt weiterhin eine Zunahme der TMOF-Bildung mit der Verweilzeit. Aufgrund der Pumpenleistung konnte bei 16 MPa keine Messung bei längerer Verweilzeit durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde der Reaktionsdruck auf 30 MPa erhöht. Je nach der Reaktionstemperatur wurde die Verweilzeit von 1 bis 7 min variiert. In Abb. 4-85 und 4-86 sind die aus den GC-Messungen erhaltene Signalfläche von TMOF und Signalthöhe von HCN gegen die Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

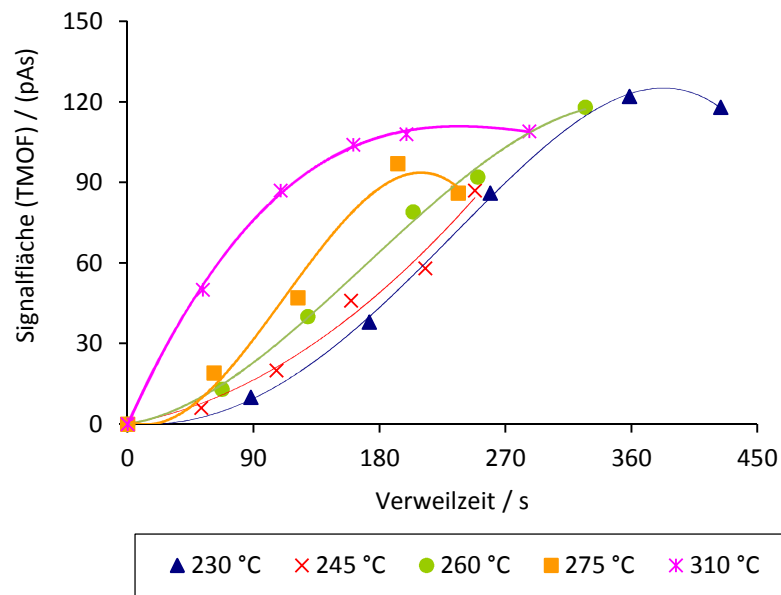


Abbildung 4-85: Abhängigkeit der Menge an TMOF von der Verweilzeit bei 30 MPa und verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

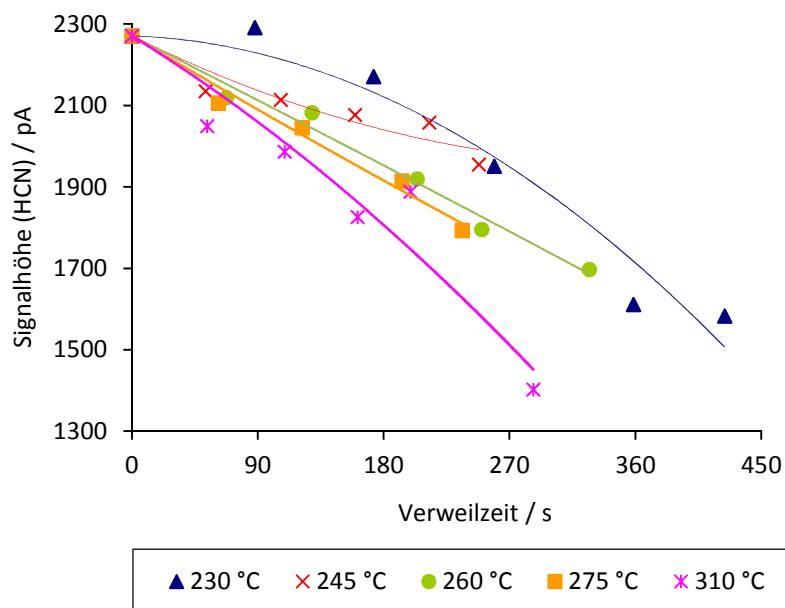


Abbildung 4-86: Abhängigkeit der Menge an HCN von der Verweilzeit bei 30 MPa und verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Menge an TMOF durch Temperaturerhöhung ansteigt. Nach einer gleichen Verweilzeit von 3 min wird TMOF bei 310 °C (überkritischem Bereich) dreifach mehr gebildet als bei 230 °C (nahkritischem Bereich). Mit der Verweilzeit nimmt die Menge an TMOF ebenfalls zu, wobei bei 275 und 310 °C diese Zunahme nur in einem Verweilzeitsbereich von bis zu 3 min beobach-

tet wird. Bei längeren Verweilzeiten bleibt die Menge an TMOF nahezu unverändert. Der maximale Wert wird daher bei 230 °C und einer Verweilzeit von ca. 6 min erhalten. Dementsprechend sinkt die Menge an HCN mit zunehmender Temperatur sowie Verweilzeit ab. Zu beachten hierbei ist, dass die Reaktorproben bei längeren Verweilzeiten als 3 min sich schwarz verfärben und sich schnell ein schwarzer Niederschlag bildet, was auf die Polymerisation von HCN hindeutet. Die Reaktorproben bei kleineren Verweilzeiten als 3 min sind gelb bis orange. Nach ca. einem Tag stehen lassen, fällt der schwarze Niederschlag wieder aus. Je größer die Reaktionstemperatur ist, desto stärker verfärbt sich die Probe.

Durch den Vergleich mit dem Chromatogramm einer 1 %igen TMOF- und einer 5 %igen HCN-Lösung konnten der Umsatz an HCN und die Ausbeute sowie Selektivität an TMOF qualitativ berechnet werden. In Abb. 4-87 sind die daraus resultierenden Selektivitäten an TMOF als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen gezeigt.

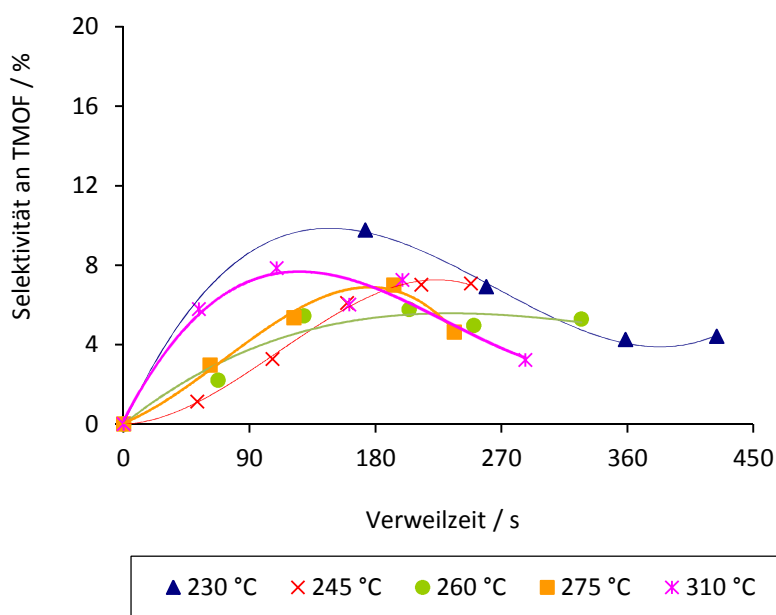


Abbildung 4-87: Berechnete Selektivitäten an TMOF bei 30 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Bei allen Messungen ist die Selektivität an TMOF sehr klein ($< 10\%$). Die Temperatur hat hierbei keinen deutlichen Einfluss auf die Bildung des Wunschproduktes. Die Verläufe der Kurven zeigen, dass die Selektivität mit der Verweilzeit zuerst ansteigt und ein Maximum bei ca. 3 min erreicht, um dann wieder abzufallen. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der Polymerisation von HCN bei langen Verweilzeiten, welche sich in den schwarzen Reaktorproben widerspiegelt. Als Folge sind die Ausbeuten an TMOF ebenfalls sehr gering. Durch die quantitative Bestimmung der maximalen, bei 230 °C und

6 min Verweilzeit erhaltenen TMOF-Menge resultiert eine maximale Ausbeute von nur 1,4 %. Diese entspricht qualitativ einem Umsatz an HCN von 29 % und einer Selektivität an TMOF von 4,8 %. Anhand der GC-MS-Messung dieser Reaktorprobe wurde festgestellt, dass anders als die Umsetzung bei 16 MPa, hierbei neben dem Wunschprodukt TMOF, verschiedene Nebenprodukte wie Ameisensäuremethylester, Acetonitril, Dimethoxymethan, 2-Ethylisocyanatopropionat und Tetramere von HCN gebildet werden.

4.6.2. Einfluss verschiedener Zusätze

Ähnlich wie bei der Umsetzung von AN wurde hierbei der Einfluss von MEP, TMB und Schwefelsäure auf die Bildung von TMOF ebenfalls untersucht. Die Messungen wurden bei 230 und 310 °C, 30 MPa und unterschiedlichen Verweilzeiten durchgeführt. Die Konzentration von TMB bzw. Schwefelsäure betrug 200 ppm und die von MEP 0,5 % (g g^{-1}).

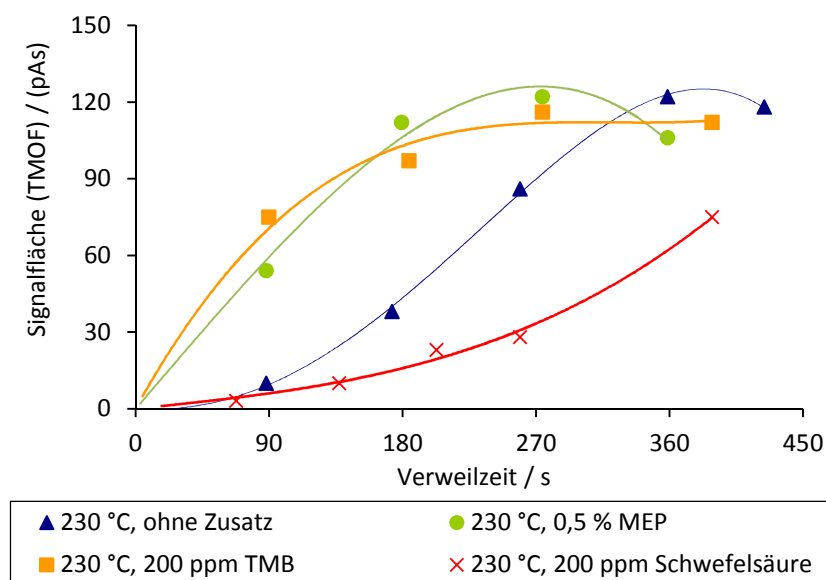


Abbildung 4-88: Menge an TMOF als Funktion der Verweilzeit bei 230 °C und 30 MPa, ohne und mit Zusätzen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

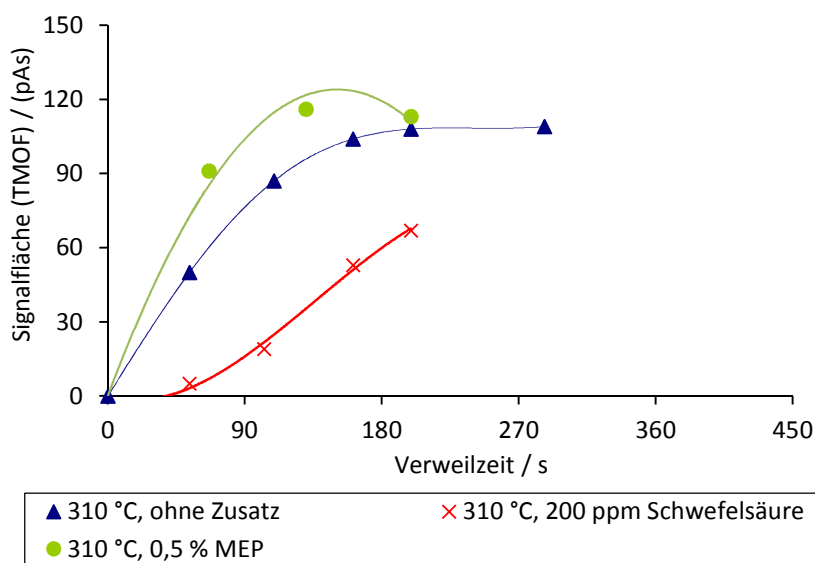


Abbildung 4-89: Menge an TMOF als Funktion der Verweilzeit bei 310 °C und 30 MPa, ohne und mit Zusätzen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.

Abb. 4-88 und 4-89 zeigen, dass sowohl bei nah- als auch überkritischen Bedingungen MEP einen positiven Einfluss auf die gebildete Menge an TMOF hat. Allerdings zeigt die GC-MS-Messung, dass mit Zugabe von MEP noch mehr Nebenprodukte entstehen als bei der Umsetzung ohne Zusatz, wobei MEP auch umgesetzt wird.

Mit Zugabe von Schwefelsäure kann bei der Umsetzung infolge der Veresterung sowie Veretherung von Methanol das Wasser entstehen, welches das Wunschprodukt hydrolysiert. Die Menge an TMOF nimmt daher in Anwesenheit von Schwefelsäure deutlich ab.

Da eine Base die Polymerisation von HCN katalysieren kann und aufgrund der Instabilität von TMOF gegen Wasser, wird eine positive Wirkung von TMB, eine Lewis-Säure, welche sich nicht verestern lässt, erwartet. Genauso wie die Erwartung wird bei 230 °C eine Zunahme der Menge an TMOF durch Zugabe von TMB beobachtet.

Trotz des positiven Einflusses von MEP sowie TMB bleibt die gebildete Menge an TMOF weiterhin sehr gering. Die erhaltenen Ausbeuten liegen im Bereich von nur ca. 1 %.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung von Nitrilen und Orthoestern – wichtige Zwischenprodukte der chemischen Industrie – in nah- und überkritischen Fluiden untersucht.

Nitrile

Basierend auf den Untersuchungen der Dehydratisierung von Acetamid zu Acetonitril in nah- und überkritischem Wasser wurde ein neues Herstellungsverfahren für Acetonitril aus Ammoniumacetat, eine kostengünstige und biomassebasierte Chemikalie, entwickelt. Anschließend wurde der Anwendungsbereich des Verfahrens erforscht, um eine neue Syntheseroute von Nitrilen ausgehend von den korrespondierenden Ammoniumsalzen aufzubauen.

Die Umsetzungen erfolgten mit heißem Wasser in einem Temperaturbereich von 250 bis 550 °C und bei einem Druck von 23 bis 35 MPa in einem Strömungsrohrreaktor. Durch umfassende Untersuchung des Umsatz- und Selektivitätsverhaltens von Nitrilen ließen sich die reaktionstechnischen Parameter optimieren. Es konnte festgestellt werden, dass Acetonitril, Valeronitril und Benzonitril, welche als Modellsubstanze für kurz- sowie langkettige aliphatische und aromatische Nitrile verwendet wurden, in nah- und überkritischem Wasser unkatalysiert nach einem Zweireaktorkonzept aus Ammoniumacetat, Ammoniumvalerat und Ammoniumbenzoat hergestellt werden können (Tab. 5-1).

Tabelle 5-1: Optimierte Reaktionsbedingungen der Herstellung von verschiedenen Nitrilen aus den korrespondierenden Ammoniumsalzen nach einem Zweireaktorkonzept.

<i>Edukt</i>	<i>Ammoniumsalz → Amid</i>	<i>Amid → Nitril</i>
Ammoniumacetat (28 % (g g ⁻¹))	325 °C, 23 MPa, 120 s U(AmA) = A(AA) = 52 %	550 °C, 23 MPa, 10 s U(AA) = 90 %; A(AN) = 30 %
Ammoniumvalerat (10 % (g g ⁻¹))	350 °C, 23 MPa, 150 s U(VAm) = A(VA) = 36 %	510 °C, 23 MPa, 4 s U(VA) = 83 %; A(VN) = 26 %
Ammoniumbenzoat (1 % (g g ⁻¹))	350 °C, 23 MPa, 150 s, 1 M Ammoniak-Lösung U(BzAm) = A(BzA) = 32 %	510 °C, 23 MPa, 10 s U(BzA) = 75 %; A(BzN) = 31 %

Das Verfahren hat den Vorteil, dass die Umsetzung in einem umweltfreundlichen Lösungsmittel ohne Verwendung eines Katalysators abläuft. Somit wird die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zur Entfernung bzw. Rückgewinnung des Katalysators verzichtet. Außerdem handelt es sich bei den zwei Reaktionsstufen ausschließlich um das Gleichgewicht zwischen dem Ammoniumsalz, Amid und Nitril. Durch Rückführung der nicht umgesetzten Edukte (Ammoniumsalz und Amid) kann eine nahezu quantitative Ausbeute an Nitril erreicht werden.

Der Nachteil des Verfahrens liegt in den extremen Reaktionsbedingungen. Hierzu ist es erforderlich, ein geeignetes Reaktormaterial zu verwenden, welches nicht nur thermisch sondern auch gegen die starke Korrosion von Wasser und Säure (z. B. Essigsäure im Fall der Umsetzung von Ammoniumacetat) unter nahkritischen Bedingungen stabil ist. Aufgrund der geringen Löslichkeit in Wasser ist die Konzentration von Valeronitril bzw. Benzonitril im Reaktionsgemisch sehr klein. Während Acetonitril sich durch Rektifikation gewinnen lässt, muss die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zur Abtrennung und Gewinnung dieser Produkte weiter erforscht werden.

Die Umsetzung von ammoniakalischer Bernsteinsäure wurde als Modell für die Umsetzung von Ammoniumsalz einer Dicarbonsäure untersucht. Allerdings wurde hierbei keine Nitrilverbindung gebildet. Stattdessen wird eine schnelle Bildung von Bernsteinsäureimid aufgrund der Stabilität einer 5-Ringverbindung erhalten.

Orthoester

Die Untersuchungen zur Herstellung von Trimethylorthoacetat und Trimethylorthoformiat aus Acetonitril bzw. Blausäure erfolgten in Methanol unter nah- und überkritischen Bedingungen bei 230 bis 310 °C und 10 bis 30 MPa. Die Versuche wurden hauptsächlich in einem Strömungsrohrreaktor durchgeführt. Eine erfolgreiche Prozessführung würde einen neuen, wirtschaftlich bedeutenden Weg zur Ausnutzung der hochtoxischen Blausäure eröffnen. Allerdings werden bei den beiden Umsetzungen nur Spuren der Wunschprodukte erhalten. Aufgrund der Instabilität von Trimethylorthoestern und vieler ablaufenden Reaktionen wie z. B. die Veretherung, Veresterung sowie Oxidation von Methanol oder die Polymerisation im Fall von Blausäure werden viele Nebenprodukte unter den untersuchten Reaktionsbedingungen gebildet.

6. Literaturverzeichnis

- [1] H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, 79, 515–520.
- [2] H. Vogel, *Bunsen-Magazin* **2007**, 9, 80–85.
- [3] G. H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31, 730–735.
- [4] P. Claus, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31, 678–699.
- [5] T. Hirth, in *11th Leibniz Conference of Advanced Science - Solarzeitalter*, **2011**.
- [6] N. Holst, in *FNR: Tagung Der Nachwuchsgruppen*, **2010**.
- [7] M. Lindinger, *Frankfurter Allgemeine Zeitung*, <http://www.faz.net/aktuell/wissen/erde/rohstoffwandel-ein-halbes-jahrhundert-bis-zur-gruenen-wende-1855486.html>, **2009**.
- [8] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
- [9] C. H. Christensen, B. Jorgensen, J. Rass-Hansen, K. Egeblad, R. Madsen, S. K. Klitgaard, S. M. Hansen, M. R. Hansen, H. C. Andersen, A. Riisager, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4764–4767.
- [10] H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, 83, 1390–1398.
- [11] A. Krämer, S. Mittelstädt, H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, 71, 261–267.
- [12] D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3180–3196.
- [13] L. Ott, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2005**.
- [14] T. Richter, H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **2001**, 73, 1165–1168.
- [15] T. Richter, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2001**.
- [16] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chem.* **2006**, 8, 214–220.
- [17] G. Brendelberger, *GMP-News*, http://www.gmp-navigator.com/nav_news_1467_5945,5942,6022,6086,6036.html, **2009**.
- [18] J. A. Mitchell, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53 (1), 321–330.
- [19] M. Subrahmanyam, S. J. Kulkarni, B. Srinivas, A. R. Prasad, *Journal of the Indian Chemical Society* **1992**, 69(10), 681–682.
- [20] T. T. H. Nguyen, *Master-Thesis*, TU Darmstadt, **2009**.
- [21] G. Aras, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2011**.

-
- [22] W. Riemenschneider, H. M. Bolt, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, WILEY-VCH, Weinheim, **2007**.
- [23] J. G. Erickson, *Journal of Organic Chemistry* **1955**, *20*, 1573–1576.
- [24] T. Kamitanaka, K. Yamamoto, T. Matsuda, T. Harada, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5699–5702.
- [25] Y. Takebayashi, H. Hotta, A. Shono, S. Yoda, T. Furuya, K. Otake, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 704–709.
- [26] B. C. Wu, M. T. Klein, S. I. Sandler, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 822–828.
- [27] H. Weingärtner et al., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, WILEY-VCH, Weinheim, **2002**.
- [28] M. Klose, J. I. Naberuchim, *Wasser – Struktur Und Dynamik*, 1. Auflage, Akademie Verlag, Berlin, **1986**.
- [29] Y. Ikushima, K. Hatakeda, N. Saito, *Journal of Chemical Physics* **1998**, *108*, 5855–5860.
- [30] T. I. Mizan, P. E. Savage, R. M. Ziff, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 403–408.
- [31] C. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS/NRC Steam Tables*, Hemisphere Publishing Washington D.C., **1984**.
- [32] M. Uematsu, E. U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1980**, *9*, 1291–1306.
- [33] N. Akiya, P. E. Savage, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2725–2750.
- [34] W. L. Marshall, E. U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1981**, *10*, 295–304.
- [35] K. H. Dudziak, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1120–1128.
- [36] *VDI Wärmeatlas: Berechnungsblätter Für Den Wärmeübergang*, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1997**.
- [37] T. Hirth, E. U. Franck, *Chem. Ing. Tech* **1994**, *66*, 1355–1358.
- [38] S. Mittelstädt, *Disseration*, TU Darmstadt, **1998**.
- [39] S. H. Townsend, M. A. Abraham, G. L. Huppert, M. T. Klein, S. C. Paspek, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 143–149.
- [40] P. Krammer, H. Vogel, *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *16*, 189–206.
- [41] P.-G. Duan, X. Wang, L.-Y. Dai, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 265–269.
- [42] S. D. Iyer, M. T. Klein, *J. Supercrit. Fluids* **1997**, *10*, 191–200.
- [43] B. Izzo, C. L. Harrell, M. T. Klein, *AIChE Journal* **1997**, *43*, 2048–2058.

-
- [44] B. Izzo, M. T. Klein, C. LaMarca, N. C. Scrivner, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 1183–1191.
- [45] M. Sarlea, *Chem. Ing. Tech.* **2008**, 80, 1400–1401.
- [46] M. T. Klein, L. A. Torry, B. C. Wu, S. H. Townsend, S. C. Paspek, *J. Supercrit. Fluids* **1990**, 3, 222–227.
- [47] Z. Fang, R. L. Smith, H. Inomata, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids* **1999**, 15, 229–243.
- [48] M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids* **1998**, 13, 261–268.
- [49] W. Henk, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2004**.
- [50] L. Ott, V. Lehr, S. Urfels, M. Bicker, H. Vogel, *J. Supercrit. Fluids* **2006**, 38, 80–93.
- [51] R. E. Mesmer, W. L. Marshall, D. A. Palmer, J. M. Simonson, H. F. Holmes, *Journal of Solution Chemistry* **1988**, 17, 699–718.
- [52] K. Sue, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids* **2004**, 28, 57–68.
- [53] T. Xiang, K. P. Johnston, W. T. Wofford, E. F. Gloyna, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 4788–4795.
- [54] J. L. Oscarson, R. M. Izatt, P. R. Brown, Z. Pawlak, S. E. Gillespie, J. J. Christensen, *Journal of Solution Chemistry* **1988**, 17, 841–863.
- [55] K. Sue, T. Usami, K. Arai, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48, 1081–1084.
- [56] R. E. Mesmer, C. S. Patterson, R. H. Busey, H. F. Holmes, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7483–7490.
- [57] J. L. Oscarson, S. E. Gillespie, J. J. Christensen, R. M. Izatt, P. R. Brown, *Journal of Solution Chemistry* **1988**, 17, 865–885.
- [58] J. R. Fisher, H. L. Barnes, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 90–99.
- [59] NIST Chemistry Webbook, *NIST Standard Reference Database Number 69*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, **2005**.
- [60] D. S. Bulgarevicha, Y. Horikawab, T. Sakoc, *J. Supercrit. Fluids* **2008**, 46, 206–210.
- [61] K. M. de Reuck, R. J. B. Craven, *Methanol, International Thermodynamic Tables of the Fluid State-12*, IUPAC, Blackwell Scientific Publications, London, **1993**.
- [62] J. Zhang, K. A. Connery, J. F. Brennecke, J. E. Chateaufneuf, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12394–12402.
- [63] E. U. Franck, R. Deul, *Faraday Discuss. Chem. Soc* **1978**, 66, 191–198.

-
- [64] Y. Horikawa, Y. Uchino, T. Sako, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 232.
- [65] M. Genta, T. Iwaya, M. Sasaki, M. Goto, T. Hirose, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 3894–3900.
- [66] P. Pollak, G. Romeder, F. Hagedorn, H.-P. Gelbke, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, WILEY-VCH, Weinheim, **2005**.
- [67] J. W. Ponton, *Azeotrope Databank*, The Edinburgh Collection Of Open Software For Simulation And Education, Edinburgh University, **2001**.
- [68] *GESTIS-Stoffdatenbank*, Institut Für Arbeitsschutz Der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, **2012**.
- [69] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, *Organikum*, 22. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [70] B. F. Goodrich, GB Patent No. 635348, **1950**.
- [71] J. E. Gavagan, *Journal of Organic Chemistry* **1993**, 63(14), 4792–4801.
- [72] *Bernsteinsäuredinitril-Sicherheitsdatenblatt*, Merck, **2011**.
- [73] O. I. Sidorova, S. I. Galanov, L. N. Kirina, *Khimicheskaya Promyshlennost (St. Petersburg, Russian Federation)* **2003**, 80(10), 431–436.
- [74] S. Fischl, H. Steiner, Schering Kahlbaum AG, DE512226, **1930**.
- [75] D. Zhu, C. Mukherjee, E. R. Biehl, L. Hua, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 1667–1670.
- [76] L. De Luca, G. Giacomelli, *Synlett* **2004**, 12, 2180–2184.
- [77] F. Chang, H. Kim, B. Lee, S. Park, J. Park, *Tetrahedron Letters* **2010**, 4250–4252.
- [78] *Trimethylorthoacetat-Sicherheitsdatenblatt*, Merck, **2013**.
- [79] D. S. Lee, E. F. Gloyna, *Environ. Sci. & Technol.* **1992**, 26, 1587–1593.
- [80] M. Sarlea, S. Kohl, N. Blickhan, H. Vogel, *ChemSusChem* **2010**, 3, 85 – 90.
- [81] M. Sarlea, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2011**.
- [82] K. Peter, C. Vollhardt, *Organische Chemie*, 2. Auflage, VCH Verlags-gesellschaft, Weinheim, **1990**.
- [83] A. Pinner, F. Klein, *Chem. Ber.* **1877**, 10, 1889–1897.
- [84] D. E. Wilcox, L. A. Bromley, *Ind. Eng. Chem.* **1963**, 55, 32–39.
- [85] D. S. Barnes, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics* **1975**, 7, 377–382.

-
- [86] J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev, *CODATA Key Values for Thermodynamics, 1*, Hemisphere Publishing Corp., New York, **1984**.
- [87] P. GODBOLE, DE60108962 (T2), **2006**.
- [88] L. Abrams, T. E. Gier, R. D. Shannon, G. C. Sonnichsen, EP0183423B1, **1990**.

7. Anhang

7.1. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Rohstoffverbrauch in der chemischen Industrie (2008) ^[6]	1
Abbildung 1-2: Beispiel für die biokatalytische Umwandlung von Glucose in Plattformchemikalien ^[10]	2
Abbildung 2-1: Strukturänderung von Wasser in Korrelation mit der Dichte im Phasendiagramm ^[15] ..	6
Abbildung 2-2: Dichte von Wasser als Funktion von Temperatur und Druck ^[31]	7
Abbildung 2-3: Dielektrizitätskonstante von Wasser als Funktion von Temperatur und Druck ^[32]	8
Abbildung 2-4: pK_w -Wert von Wasser als Funktion von Temperatur und Druck ^[34]	9
Abbildung 2-5: Dynamische Viskosität von Wasser als Funktion von Temperatur und Druck ^[35,36]	9
Abbildung 2-6: Auftragung des dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstante von Ammoniak in Wasser gegen die Temperatur in Abhängigkeit des Druckes bzw. der Dichte ^[51]	11
Abbildung 2-7: Auftragung des dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstante von Salzsäure in Wasser gegen die Temperatur in Abhängigkeit des Druckes bzw. der Dichte ^[51]	12
Abbildung 2-8: Auftragung des pH -Wertes von Schwefelsäurelösung in Abhängigkeit von Temperatur bei einem Druck von 24 MPa ^[53]	13
Abbildung 2-9: Auftragung der gemessenen und berechneten pH -Werte gegen den Quotienten der Anfangsmolalitäten von Ammoniak und Schwefelsäure in Abhängigkeit der Temperatur ^[53]	13
Abbildung 2-10: Dekadischer Logarithmus der Dissoziationskonstante von Essigsäure bei nahkritischen Temperaturen und 23 MPa (● <i>Sue et al.</i> ^[55]) bzw. bei Sättigungsdruck (□ <i>Mesmer et al.</i> ^[56] , ○ <i>Oscarson et al.</i> ^[57] , △ <i>Fisher und Barnes et al.</i> ^[58]). Die durchgezogene Linie repräsentiert die nach einem empirischen Modell berechneten Ergebnisse ^[55]	14
Abbildung 2-11: Auftragung des dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstante von Essigsäure bei überkritischen Bedingungen als Funktion von Temperatur und Druck (● 26 MPa, △ 28 MPa, ▲ 30 MPa, und □ 32 MPa). Die durchgezogene Linie repräsentiert die nach einem empirischen Modell berechneten Ergebnisse ^[55]	15

Abbildung 2-12: AT-FT-IR-Spektren von Methanol bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken [60]	16
Abbildung 2-13: Dichte von Methanol als Funktion von Temperatur und Druck [61]	17
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der verwendeten Hochdruckanlage für die Untersuchungen zur Herstellung von Nitrilen und Trimethylorthoacetat.....	30
Abbildung 3-2: Foto des verwendeten Batch-Reaktors (Links: Reaktor in Einzelteilen, Mitte: zusammengebauter Reaktor, Rechts: Aluminiumblock).	31
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der verwendeten Hochdruckanlage für die Umsetzung von Blausäure in nah- und überkritischem Methanol.....	33
Abbildung 4-1: Umsätze an AmA bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	43
Abbildung 4-2: Umsätze an AmA bei 23 MPa als Funktion der Temperatur bei einer Verweilzeit von 37 und 63 s. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	44
Abbildung 4-3: Selektivitäten an AA bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	45
Abbildung 4-4: Umsätze an AmA bei 300 °C als Funktion der Verweilzeit bei 23 und 30 MPa. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	46
Abbildung 4-5: Umsätze an AmA als Funktion der Verweilzeit bei 30 MPa und verschiedenen Temperaturen und Anfangskonzentrationen. Die durchgezogenen und gestrichenen Linien dienen der optischen Führung.....	46
Abbildung 4-6: Reaktorprobe der Umsetzung einer 28 %igen AmA-Lösung bei 325 °C und 30 MPa...47	
Abbildung 4-7: Umsätze an AmA bei 250 °C und 23 MPa ohne und mit Zugabe von Nickel(II)-, Chrom(III)-, Eisen(II)- und Eisen(III)sulfat. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	48
Abbildung 4-8: Auftragung von $\ln(c(AmA)/c_0(AmA))$ gegen die Verweilzeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{I,AmA}$ bei 23 MPa.	49

Abbildung 4-9: Umsetzung von AmA bei 350 °C und 23 MPa: Vergleich des modellierten und experimentellen Konzentrationsverlaufs von AmA und AA.....	51
Abbildung 4-10: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,AmA}$ und $k_{-1,AmA}$ bei 23 MPa.....	52
Abbildung 4-11: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,AmA}$ bei 23 und 30 MPa.....	52
Abbildung 4-12: Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{A1,AmA}$ bzw. $E_{A-1,AmA}$ und des präexponentiellen Faktor $k_{01,AmA}$ bzw. $k_{0-1,AmA}$ bei 23 MPa.	53
Abbildung 4-13: Verfahrenskonzept für die Herstellung von AN aus wässriger AmA-Lösung.....	54
Abbildung 4-14: Umsätze an VA bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	56
Abbildung 4-15: Selektivitäten an VN bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	57
Abbildung 4-16: Selektivitäten an VS bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen (weitere Erläuterung siehe Text). Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	57
Abbildung 4-17: Ausbeuten an VN bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	58
Abbildung 4-18: Umsätze an VA bei 430 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	59
Abbildung 4-19: Selektivitäten an VN bei 430 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	60
Abbildung 4-20: Ausbeuten an VN bei 430 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	60
Abbildung 4-21: Umsätze an VA bei 430 °C und 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Anfangskonzentration von VA. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	61

Abbildung 4-22: Selektivitäten an VN bei 430 °C und 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Anfangskonzentration von VA. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	62
Abbildung 4-23: Auftragung von $\ln(c(VA)/c_0(VA))$ gegen die Verweilzeit zur Bestimmung der effektiven Geschwindigkeitskonstante $k_{eff,VA}$ bei 23 MPa.	63
Abbildung 4-24: Umsetzung von VA bei 510 °C und 23 MPa: Vergleich des modellierten und experimentellen Konzentrationsverlaufs von VA, VN und VS.	64
Abbildung 4-25: Geschwindigkeitskonstante $k_{1,VA}$ der Dehydratisierung von VA zu VN in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.	66
Abbildung 4-26: Geschwindigkeitskonstante $k_{2,VA}$ der Hydrolyse von VA zu VS in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.	66
Abbildung 4-27: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,VA}$ und $k_{-1,VA}$ bei 23 MPa.	67
Abbildung 4-28: Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{A1,VA}$ und des präexponentiellen Faktor $k_{01,VA}$ bei verschiedenen Drücken.	67
Abbildung 4-29: Umsätze an VAm bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	69
Abbildung 4-30: Umsätze an VAm bei 23 MPa als Funktion der Temperatur bei einer Verweilzeit von 30 und 64 s. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	69
Abbildung 4-31: Umsätze an VAm bei 350 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	70
Abbildung 4-32: Auftragung von $\ln(c(VAm)/c_0(VAm))$ gegen die Verweilzeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{1,VAm}$ bei 23 MPa.	71
Abbildung 4-33: Umsetzung von VAm bei 350 °C und 23 MPa: Vergleich des modellierten und experimentellen Konzentrationsverlaufs von VAm und VA.	72
Abbildung 4-34: Vergleich der Geschwindigkeitskonstante $k_{1,VAm}$ zu $k_{-1,VAm}$ bei 23 MPa.	73
Abbildung 4-35: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,VAm}$ bei 23 und 30 MPa.	74

Abbildung 4-36: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{-1, VAm}$ bei 23 und 30 MPa.....	74
Abbildung 4-37: Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{A1, VAm}$ und des präexponentiellen Faktor $k_{01, VAm}$ bei verschiedenen Drücken.....	75
Abbildung 4-38: Verfahrensvorschlag für die Herstellung von VN aus wässriger VAm-Lösung bzw. VS/NH ₃ -1:1-Mischung.....	76
Abbildung 4-39: Umsätze an BzA bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	78
Abbildung 4-40: Selektivitäten an BzN bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	78
Abbildung 4-41: Selektivitäten an BzS bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	79
Abbildung 4-42: Ausbeuten an BzN bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	80
Abbildung 4-43: Umsätze an BzA bei 430 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	80
Abbildung 4-44: Selektivitäten an BzN bei 430 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	81
Abbildung 4-45: Ausbeuten an BzN bei 430 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	81
Abbildung 4-46: Umsätze an BzA bei 430 °C und 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Anfangskonzentration von BzA. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	82
Abbildung 4-47: Selektivitäten an BzN bei 430 °C und 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Anfangskonzentration von VA. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	83
Abbildung 4-48: Selektivitäten an BzN bei 510 °C und 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Anfangskonzentration von VA. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	83

Abbildung 4-49: Auftragung von $\ln(c(\text{BzA})/c_0(\text{BzA}))$ gegen die Verweilzeit zur Bestimmung der effektiven Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{eff,BzA}}$ bei 23 MPa.....	84
Abbildung 4-50: Umsetzung von BzA bei 510 °C und 23 MPa: Vergleich des modellierten und experimentellen Konzentrationsverlaufs von BzA, BzN und BzS.....	86
Abbildung 4-51: Geschwindigkeitskonstante $k_{1,\text{BzA}}$ der Dehydratisierung von BzA zu BzN in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.	87
Abbildung 4-52: Geschwindigkeitskonstante $k_{2,\text{BzA}}$ der Hydrolyse von BzA zu BzS in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.	88
Abbildung 4-53: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,\text{BzA}}$ und $k_{2,\text{BzA}}$ bei 23 MPa.....	88
Abbildung 4-54: Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{A1,\text{BzA}}$ und des präexponentiellen Faktor $k_{01,\text{BzA}}$	89
Abbildung 4-55: Umsätze an BzAm in Ammoniak (1 M) bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	91
Abbildung 4-56: Umsätze an BzAm in Ammoniak (1 M) bei 23 MPa als Funktion der Temperatur bei einer Verweilzeit von 32 und 60 s. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung. ...	91
Abbildung 4-57: Umsätze an BzAm in Ammoniak (1 M) bei 350 °C als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	92
Abbildung 4-58: Auftragung von $\ln(c(\text{BzAm})/c_0(\text{BzAm}))$ gegen die Verweilzeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{1,\text{BzAm}}$ bei 23 MPa.	93
Abbildung 4-59: Umsetzung von BzAm bei 350 °C und 23 MPa: Vergleich des modellierten und experimentellen Konzentrationsverlaufs von BzAm und BzA.....	94
Abbildung 4-60: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,\text{BzAm}}$ und $k_{-1,\text{BzAm}}$ bei 23 MPa.....	95
Abbildung 4-61: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,\text{BzAm}}$ bei 23 und 30 MPa.....	96
Abbildung 4-62: Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{A1,\text{BzAm}}$ und des präexponentiellen Faktor $k_{01,\text{BzAm}}$	96

Abbildung 4-63: Umsätze an BzA bei 23 MPa und 430 °C ohne und mit Zugabe von Ammoniak (1 M). Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	98
Abbildung 4-64: Verfahrensvorschlag für die Herstellung von BzN aus wässriger BzAm-Lösung.	99
Abbildung 4-65: Umsätze an BMA bei 30 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	100
Abbildung 4-66: Selektivitäten an BIM bei 30 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	101
Abbildung 4-67: Selektivitäten an BS bei 30 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	101
Abbildung 4-68: Umsätze an BMA bei 300 °C als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	102
Abbildung 4-69: Selektivitäten an BIM bei 300 °C als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	103
Abbildung 4-70: Umsätze an BMA bei 300 °C und 30 MPa ohne und mit Zugabe von Zinksulfat und Schwefelsäure. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	104
Abbildung 4-71: Selektivitäten an BIM bei 300 °C und 30 MPa ohne und mit Zugabe von Zinksulfat und Schwefelsäure. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	104
Abbildung 4-72: Umsätze an BDA bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	105
Abbildung 4-73: Selektivitäten an BS bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	106
Abbildung 4-74: Umsätze an BS bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	107
Abbildung 4-75: Selektivitäten an BIM bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	108
Abbildung 4-76: Umsätze an BS bei 300 °C, 23 MPa und unterschiedlichen Molverhältnissen von BS zu NH ₃ . Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	109

Abbildung 4-77: Selektivitäten an BIM bei 300 °C, 23 MPa und unterschiedlichen Molverhältnissen von BS zu NH ₃ . Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	109
Abbildung 4-78: Umsätze an BIM bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit und unterschiedlichen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	111
Abbildung 4-79: Selektivitäten an BS bei 23 MPa als Funktion der Verweilzeit und bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	111
Abbildung 4-80: Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung der Aktivierungsenergien für die Umsetzung einer 1:1-BS/NH ₃ -Mischung bei 23 MPa.....	114
Abbildung 4-81: Konzentrationsverläufe von TMOA bei 230 °C, 30 MPa und Zugabe von MEP, TEA, TMB und ES. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.....	116
Abbildung 4-82: Umsätze an AN bei 230 sowie 240 °C und einer Reaktionszeit von 360 min in Abhängigkeit vom Ammoniak/AN-Molverhältnis. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	117
Abbildung 4-83: Umsätze an TMOA ($c_0 = 5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$) bei 230 °C, 30 MPa und Zugabe verschiedener Zusätze. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	119
Abbildung 4-84: Abhängigkeit der Menge an TMOF von der Verweilzeit bei 16 MPa und verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	120
Abbildung 4-85: Abhängigkeit der Menge an TMOF von der Verweilzeit bei 30 MPa und verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	121
Abbildung 4-86: Abhängigkeit der Menge an HCN von der Verweilzeit bei 30 MPa und verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	121
Abbildung 4-87: Berechnete Selektivitäten an TMOF bei 30 MPa als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	122
Abbildung 4-88: Menge an TMOF als Funktion der Verweilzeit bei 230 °C und 30 MPa, ohne und mit Zusätzen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	123
Abbildung 4-89: Menge an TMOF als Funktion der Verweilzeit bei 310 °C und 30 MPa, ohne und mit Zusätzen. Die durchgezogenen Linien dienen der optischen Führung.	124

7.2. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Relative Dielektrizitätskonstante von Methanol bei verschiedenen Temperaturen und Drücken ^[63]	18
Tabelle 2-2: Berechnete Geschwindigkeitskonstante der Dehydratisierung und Hydrolyse von Acetamid bei 23 MPa ^[21]	28
Tabelle 3-1: Reaktionsbedingungen der kontinuierlichen Versuche bei den Untersuchungen zur Herstellung von Nitrilen.	35
Tabelle 3-2: Reaktionsbedingungen der kontinuierlichen Versuche bei den Untersuchungen zur Herstellung von TMOA und TMOF.	36
Tabelle 3-3: Analysenbedingungen der ersten HPLC-Anlage.	37
Tabelle 3-4: Retentionszeiten der mit Hilfe der ersten HPLC-Anlage analysierten Substanzen.....	37
Tabelle 3-5: Analysenbedingungen der zweiten HPLC-Anlage.....	38
Tabelle 3-6: Retentionszeiten der mit Hilfe der zweiten HPLC-Anlage analysierten Substanzen.	38
Tabelle 3-7: Analysenbedingungen des für die Umsetzung von AN verwendeten GC-FID-Systems.....	39
Tabelle 3-8: Analysenbedingungen des ersten, für die Umsetzung von HCN verwendeten GC-FID-Systems.	40
Tabelle 3-9: Analysenbedingungen des zweiten, für die Umsetzung von HCN verwendeten GC-FID-Systems.	40
Tabelle 3-10: Analysenbedingungen des für die Umsetzung von AN verwendeten GC-MS-Systems. ...	40
Tabelle 3-11: Analysenbedingungen des für die Umsetzung von HCN verwendeten GC-MS-Systems.	41
Tabelle 4-1: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,AmA}$ als Funktion des Druckes und der Temperatur.	50
Tabelle 4-2: Modellierte Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,AmA}$ und $k_{-1,AmA}$ als Funktion des Druckes und der Temperatur.	51

Tabelle 4-3: Die aus der Modellierung ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der Umsetzung von AmA.	54
Tabelle 4-4: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten $k_{eff,VA}$ als Funktion des Druckes und der Temperatur.	63
Tabelle 4-5: Modellierte Geschwindigkeitskonstanten der Dehydratisierung von VA zu VN ($k_{1,VA}$ und $k_{-1,VA}$), der Hydrolyse von VA zu VS ($k_{2,VA}$ und $k_{-2,VA}$) und der Zersetzung von VS ($k_{3,VA}$) als Funktion des Druckes und der Temperatur.	65
Tabelle 4-6: Die aus der Modellierung ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der Umsetzung von VA.	68
Tabelle 4-7: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_{1,VA_m} als Funktion des Druckes und der Temperatur.	71
Tabelle 4-8: Modellierte Geschwindigkeitskonstanten k_{1,VA_m} und k_{-1,VA_m} als Funktion des Druckes und der Temperatur.	73
Tabelle 4-9: Die aus der Modellierung ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der Umsetzung von VAm.	75
Tabelle 4-10: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten $k_{eff,BzA}$ als Funktion des Druckes und der Temperatur.	85
Tabelle 4-11: Modellierte Geschwindigkeitskonstanten der Dehydratisierung von BzA zu BzN ($k_{1,BzA}$ und $k_{-1,BzA}$), der Hydrolyse von BzA zu BzS ($k_{2,BzA}$ und $k_{-2,BzA}$) und der Zersetzung von BzS ($k_{3,BzA}$).	86
Tabelle 4-12: Die aus der Modellierung ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der Umsetzung von BzA.	89
Tabelle 4-13: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_{1,BzA_m} als Funktion des Druckes und der Temperatur.	93
Tabelle 4-14: Modellierte Geschwindigkeitskonstanten k_{1,BzA_m} und k_{-1,BzA_m} als Funktion des Druckes und der Temperatur.	94
Tabelle 4-15: Die aus der Modellierung ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der Umsetzung von BzAm.	97

Tabelle 4-16: Die aus der Modellierung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von 1:1-BS/NH ₃ -Mischung, BMA, BIM und BDA bei 250 °C.....	113
Tabelle 4-17: Die aus der Modellierung ermittelten Aktivierungsenergien der Umsetzung von 1:1-BS/NH ₃ -Mischung, BMA, BIM und BDA.....	114
Tabelle 4-18: Die erhaltene Produkte bei der Umsetzung von AN mit verschiedenen Zusätzen.	118
Tabelle 5-1: Optimierte Reaktionsbedingungen der Herstellung von verschiedenen Nitrilen aus den korrespondierenden Ammoniumsalzen nach einem Zweireaktorkonzept.	125

7.3. Messdaten

7.3.1. Umsetzung von Ammoniumacetat

12 % (g g⁻¹) Ammoniumacetat, ohne Zusatz, 23 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{AmA}) / (\text{mol L}^{-1})$	$c(\text{AA}) / (\text{mol L}^{-1})$	$U(\text{AmA}) / \%$	$S(\text{AA}) / \%$
250	173	1,06	0,15	12	98
	135	1,08	0,12	11	92
	98	1,11	0,09	8	91
	68	1,19	0,06	4	120
	36	1,24	0,00	1	0
275	178	0,87	0,33	27	102
	131	0,91	0,30	23	108
	96	0,95	0,24	20	100
	58	1,03	0,15	13	97
	34	1,11	0,08	6	99
300	196	0,70	0,41	37	100
	131	0,72	0,37	34	98
	77	0,79	0,31	28	101
	56	0,84	0,25	23	100
	37	0,91	0,17	17	91
325	181	0,65	0,41	40	96
	136	0,66	0,40	38	101
	98	0,67	0,39	37	99
	59	0,72	0,34	32	101
	33	0,82	0,24	23	98
	26	0,87	0,21	19	104
350	125	0,60	0,33	37	95
	89	0,61	0,34	36	99
	67	0,63	0,34	35	102
	43	0,66	0,30	32	98
	26	0,72	0,24	25	98
	23	0,80	0,19	18	105
400	63	0,16	0,04	23	95
	49	0,16	0,04	20	102
	38	0,17	0,04	19	105
	21	0,17	0,04	17	103
	11	0,18	0,04	16	109

12 % (g g⁻¹) Ammoniumacetat, ohne Zusatz, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{AmA}) / (\text{mol L}^{-1})$	$c(\text{AA}) / (\text{mol L}^{-1})$	$U(\text{AmA}) / \%$	$S(\text{AA}) / \%$
250	189	1,03	0,17	18	73
	108	1,13	0,11	10	89
	81	1,19	0,08	5	114
	57	1,21	0,05	4	113
	37	1,24	0,03	1	169
275	183	0,86	0,34	29	100
	115	0,93	0,27	23	99
	81	1,00	0,21	17	104
	55	1,05	0,15	12	99
	37	1,12	0,09	7	106
300	194	0,75	0,40	34	101
	115	0,76	0,39	34	101
	83	0,81	0,34	31	96
	57	0,87	0,29	25	99
	37	0,96	0,20	17	97
325	194	0,67	0,43	38	105
	113	0,67	0,42	37	104
	83	0,69	0,40	36	103
	56	0,72	0,35	33	100
	37	0,79	0,29	26	103
350	193	0,62	0,37	37	101
	82	0,62	0,36	37	100
	57	0,64	0,35	35	101
	37	0,68	0,31	31	100

28 % (g g⁻¹) Ammoniumacetat, ohne Zusatz, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{AmA}) / (\text{mol L}^{-1})$	$c(\text{AA}) / (\text{mol L}^{-1})$	$U(\text{AmA}) / \%$	$S(\text{AA}) / \%$
250	193	1,93	1,02	36	94
	128	2,11	0,91	30	101
	81	2,40	0,63	21	102
	56	2,57	0,46	15	103
	36	2,72	0,25	10	85
325	166	1,13	1,24	53	96
	114	1,16	1,31	52	104

12 % (g g⁻¹) Ammoniumacetat, 200 ppm (g g⁻¹) Zusatz, 250 °C, 23 MPa.

<i>Zusatz</i>	τ / s	$c(AmA)$ / (mol L ⁻¹)	$c(AA)$ / (mol L ⁻¹)	$U(AmA)$ / %	$S(AA)$ / %
NiSO ₄	173	1,05	0,17	13	109
	138	1,07	0,14	11	108
	103	1,10	0,11	8	113
	36	1,18	0,04	2	192
Cr ₂ (SO ₄) ₃	182	1,02	0,16	13	106
	143	1,06	0,13	10	115
	107	1,08	0,10	8	111
	36	1,15	0,04	2	170
FeSO ₄	174	1,04	0,17	13	109
	141	1,08	0,14	10	117
	106	1,10	0,11	8	120
	36	1,17	0,04	2	152
Fe ₂ (SO ₄) ₃	178	1,03	0,16	13	109
	140	1,07	0,14	10	116
	105	1,09	0,11	8	118
	36	1,16	0,04	2	130

7.3.2. Umsetzung von Valeramid

0,5 % (g g⁻¹) Valeramid, ohne Zusatz, 23 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(VS) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(VA) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(VN) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(VA) / \%$	$S(VN) / \%$	$S(VS) / \%$	$A(VN) / \%$	$A(VS) / \%$
300	183	4,11	32,73	0,00	9	0	132	0	11
	149	2,96	33,98	0,00	11	0	70	0	8
	119	2,33	34,75	0,00	9	0	67	0	6
	88	1,84	34,75	0,00	9	0	53	0	5
	59	1,37	36,56	0,00	4	0	82	0	4
350	154	7,72	23,94	0,00	24	0	100	0	24
	125	6,48	25,27	0,00	20	0	102	0	20
	95	5,04	27,14	0,00	14	0	112	0	16
	66	3,62	28,20	0,00	11	0	105	0	11
	44	2,43	29,69	0,00	6	0	119	0	8
400	57	1,53	4,96	0,00	27	0	84	0	23
	46	1,16	5,40	0,00	20	0	86	0	17
	31	0,76	5,90	0,00	13	0	90	0	11
	23	0,57	6,35	0,00	6	0	144	0	8
	12	0,36	6,44	0,00	5	0	105	0	5
430	50	4,63	0,25	0,39	95	8	92	7	88
	39	4,50	0,40	0,44	92	9	92	8	85
	25	3,98	0,95	0,45	82	10	92	8	75
	18	3,43	1,35	0,62	74	16	88	12	65
	10	1,59	3,71	0,31	30	19	99	6	30
470	42	4,18	0,07	0,19	98	4	96	4	95
	29	4,04	0,11	0,27	98	6	94	6	92
	21	3,87	0,17	0,40	96	9	91	9	88
	9	3,04	0,85	0,70	81	19	83	16	67
	4	1,66	2,37	0,60	46	30	83	14	38
510	36	3,49	0,05	0,16	99	4	90	4	89
	28	3,48	0,07	0,22	98	6	90	6	89
	21	3,45	0,07	0,24	98	7	93	6	91
	14	3,30	0,10	0,37	97	10	90	10	87
	7	3,00	0,22	0,66	94	19	84	17	79
	4	2,30	0,66	1,00	83	31	72	26	60

0,5 % (g g⁻¹) Valeramid, ohne Zusatz, 26 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(VS) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(VA) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(VN) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(VA) / \%$	$S(VN) / \%$	$S(VS) / \%$	$A(VN) / \%$	$A(VS) / \%$
430	62	5,80	0,71	0,31	89	5	100	5	89
	44	5,21	1,09	0,53	83	10	96	8	80
	28	3,68	2,74	0,27	58	7	97	4	56
	15	2,55	3,87	0,36	41	13	94	5	39
	6	0,74	5,95	0,00	10	0	117	0	11
470	43	4,85	0,10	0,29	98	6	95	6	93
	31	4,70	0,14	0,32	97	6	93	6	91
	21	4,57	0,36	0,47	93	10	95	9	89
	15	3,99	1,09	0,42	79	10	98	8	77
	5	1,03	4,46	0,20	14	27	138	4	20
510	14	3,47	0,21	0,69	95	16	81	15	78
	8	3,05	0,41	1,06	91	26	75	24	68
	4	2,22	1,45	0,98	68	32	73	22	49

0,5 % (g g⁻¹) Valeramid, ohne Zusatz, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(VS) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(VA) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(VN) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(VA) / \%$	$S(VN) / \%$	$S(VS) / \%$	$A(VN) / \%$	$A(VS) / \%$
430	60	6,50	1,79	0,83	80	12	91	9	72
	42	5,45	3,00	0,78	66	13	92	9	61
	27	3,56	5,31	0,55	41	15	97	6	40
	15	1,87	7,29	0,36	19	21	107	4	21
	7	0,92	8,30	0,00	9	0	110	0	10
470	33	5,31	0,34	0,68	95	11	87	11	83
	20	4,67	0,64	1,07	90	19	81	17	73
	14	4,03	1,23	1,30	81	25	77	20	63
	10	2,95	2,66	1,12	59	30	78	17	46
	5	1,11	5,31	0,38	18	32	94	6	17
510	15	3,89	0,34	0,94	94	19	77	17	72
	7	3,18	1,27	1,09	77	26	76	20	58
	4	1,78	3,35	0,72	39	34	84	13	33

1 % (g g⁻¹) Valeramid, ohne Zusatz, 23 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(VS) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(VA) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(VN) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(VA) / \%$	$S(VN) / \%$	$S(VS) / \%$	$A(VN) / \%$	$A(VS) / \%$
430	50	9,50	0,66	1,05	94	10	88	9	83
	39	9,19	0,89	1,24	92	12	87	11	80
	25	8,11	1,98	1,40	83	15	85	12	71
	18	7,42	2,68	1,56	77	18	84	14	65
	10	4,83	5,89	1,22	49	22	86	11	42

4 % (g g⁻¹) Valeramid, ohne Zusatz, 23 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(VS) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(VA) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(VN) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(VA) / \%$	$S(VN) / \%$	$S(VS) / \%$	$A(VN) / \%$	$A(VS) / \%$
430	49	35,40	4,28	4,48	90	12	91	10	82
	39	34,65	5,08	5,07	88	13	91	12	80
	25	31,54	8,37	5,29	81	15	90	12	73
	18	27,55	13,11	5,01	70	17	91	12	64
	10	18,25	23,83	4,02	45	20	93	9	42
470	32	30,12	2,78	4,26	92	13	90	12	83
	22	28,65	2,98	5,39	92	16	86	15	79
	15	26,90	3,85	6,65	89	21	83	18	74
	5	17,63	14,22	7,23	61	32	79	20	48

7.3.3. Umsetzung von Valeriansäure/Ammoniak-Mischung

10 % (g g⁻¹) Valeriansäure, $n(VS):n(NH_3) = 1:1$, ohne Zusatz, 23 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(VAm) / (\text{mol L}^{-1})$	$c(VA) / (\text{mol L}^{-1})$	$U(VAm) / \%$	$S(VA) / \%$
250	175	0,67	0,07	9	111
	138	0,70	0,04	5	116
	105	0,70	0,04	4	113
	70	0,70	0,03	3	116
	37	0,73	0,00	1	118
275	180	0,55	0,15	20	109
	139	0,57	0,13	17	110
	100	0,61	0,08	11	108
	62	0,63	0,05	7	112
	35	0,67	0,02	2	115
300	148	0,46	0,21	29	110
	99	0,50	0,16	22	109
	59	0,56	0,10	14	109
	31	0,61	0,04	6	111
325	149	0,39	0,25	37	108
	123	0,41	0,25	34	116
	88	0,44	0,20	30	108
	59	0,48	0,15	22	109
	31	0,55	0,08	11	110
350	153	0,38	0,25	36	116
	116	0,39	0,23	34	112
	90	0,41	0,21	31	112
	60	0,44	0,17	25	115
	32	0,50	0,11	16	122
375	162	0,33	0,14	29	106
	123	0,34	0,13	27	110
	95	0,35	0,13	25	109
	62	0,35	0,12	23	110
	29	0,39	0,09	17	107
400	64	0,11	0,03	18	103
	49	0,11	0,03	17	115
	38	0,11	0,02	15	110
	25	0,12	0,02	12	100
	13	0,12	0,02	10	113

10 % (g g⁻¹) Valeriansäure, $n(VS):n(NH_3) = 1:1$, ohne Zusatz, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(VAm) / (\text{mol L}^{-1})$	$c(VA) / (\text{mol L}^{-1})$	$U(VAm) / \%$	$S(VA) / \%$
250	176	0,68	0,08	10	116
	139	0,70	0,06	7	110
	106	0,72	0,04	5	109
	71	0,69	0,03	4	108
	37	0,71	0,01	2	118
275	181	0,59	0,21	24	110
	141	0,63	0,17	19	111
	97	0,67	0,12	13	117
	63	0,71	0,08	9	109
	35	0,74	0,04	5	108
300	151	0,47	0,30	35	116
	121	0,51	0,25	30	113
	89	0,55	0,20	24	114
	59	0,60	0,15	18	115
	32	0,66	0,08	9	110
325	151	0,39	0,30	41	109
	119	0,42	0,28	37	112
	91	0,44	0,25	33	110
	59	0,49	0,19	26	108
	31	0,57	0,11	14	109
350	131	0,37	0,31	43	112
	90	0,40	0,29	38	115
	59	0,44	0,23	32	109
	31	0,52	0,15	20	109

7.3.4. Umsetzung von Benzamid

1 % (g g⁻¹) Benzamid, ohne Zusatz, 23 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BzS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BzA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BzN) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BzA)$ / %	$S(BzN)$ / %	$S(BzS)$ / %	$A(BzN)$ / %	$A(BzS)$ / %
300	182	7,08	57,34	0,00	10	0	109	0	13
	148	5,95	58,61	0,00	8	0	114	0	10
	118	3,30	60,75	0,00	5	0	107	0	8
	87	3,77	60,44	0,00	5	0	111	0	6
	59	3,23	60,57	0,00	5	0	97	0	5
350	153	13,42	41,25	0,00	23	0	108	0	25
	125	9,67	44,11	0,00	18	0	101	0	18
	95	6,21	45,53	0,00	13	0	93	0	12
	66	3,18	49,31	0,00	6	0	109	0	12
	44	1,31	49,92	0,00	2	0	113	0	8
400	56	8,34	2,94	0,50	74	6	101	5	75
	45	7,87	3,94	0,45	65	6	109	4	70
	30	5,97	5,79	0,00	48	0	111	0	53
	23	4,19	7,14	0,00	37	0	102	0	37
	12	1,18	10,27	0,00	9	0	112	0	13
430	50	7,82	0,92	0,77	90	9	95	8	86
	39	7,53	1,29	0,74	86	9	96	8	82
	25	6,62	2,10	0,71	77	10	94	8	73
	18	5,26	2,71	0,71	70	11	82	8	58
	10	2,96	6,13	0,47	33	16	97	5	32
470	41	5,84	0,74	0,68	90	10	84	9	76
	29	6,16	0,67	1,01	91	14	87	13	80
	21	5,57	0,80	1,03	90	15	80	13	72
	15	4,83	1,45	1,44	81	23	77	19	62
	8	3,17	3,11	1,28	60	27	68	16	41
510	35	1,42	0,00	0,00	100	0	21	0	21
	28	5,37	0,53	0,55	92	9	86	8	79
	21	5,75	0,34	0,39	95	6	89	6	85
	14	5,30	0,41	0,62	94	10	83	9	78
	10	4,94	0,77	1,40	88	25	88	22	77
	7	4,72	0,78	1,68	89	28	78	25	69
	4	2,70	2,08	1,84	68	42	62	29	42

1 % (g g⁻¹) Benzamid, ohne Zusatz, 26 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BzS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BzA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BzN) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BzA)$ / %	$S(BzN)$ / %	$S(BzS)$ / %	$A(BzN)$ / %	$A(BzS)$ / %
430	48	9,10	1,18	1,54	89	16	93	14	83
	40	8,50	2,17	1,17	80	13	96	11	77
	26	6,87	3,12	0,85	71	11	89	8	63
	18	3,97	6,37	0,49	41	11	89	5	37
	10	2,15	8,24	0,00	24	0	81	0	20
470	43	5,07	0,89	0,76	90	10	66	9	59
	29	6,74	0,70	1,05	92	13	86	12	79
	20	5,76	1,79	1,42	79	21	85	17	67
	15	4,93	3,09	1,44	64	26	89	17	57
	8	3,63	4,69	0,55	46	14	92	6	42
510	10	4,40	1,20	1,99	84	32	70	27	59
	7	3,58	1,74	2,23	77	39	62	30	48
	4	2,20	4,53	1,24	40	42	74	16	29

1 % (g g⁻¹) Benzamid, ohne Zusatz, 30 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BzS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BzA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BzN) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BzA)$ / %	$S(BzN)$ / %	$S(BzS)$ / %	$A(BzN)$ / %	$A(BzS)$ / %
430	50	11,37	3,14	1,24	79	11	97	8	77
	40	9,81	4,51	0,80	70	8	95	5	66
	26	7,30	7,58	0,68	49	9	101	5	49
	17	4,95	10,16	0,58	32	12	104	4	33
	10	2,68	12,83	0,00	15	0	123	0	18
470	43	8,57	1,46	1,25	86	13	92	12	80
	29	7,21	2,58	1,53	76	19	88	14	67
	21	5,73	4,06	1,56	62	23	85	14	53
	14	3,67	6,46	1,21	40	28	84	11	34
	9	2,28	8,07	0,74	26	27	82	7	21
510	10	3,03	5,05	1,24	44	31	75	14	33
	7	2,04	6,40	1,03	30	38	76	11	22
	4	0,78	8,18	0,35	11	36	80	4	8

0,5 % (g g⁻¹) Benzamid, ohne Zusatz, 23 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BzS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BzA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BzN) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BzA)$ / %	$S(BzN)$ / %	$S(BzS)$ / %	$A(BzN)$ / %	$A(BzS)$ / %
430	50	3,93	0,30	0,20	93	5	97	5	91
	39	3,48	0,80	0,40	81	11	99	9	81
	25	2,08	2,04	0,37	53	16	91	8	48
	18	1,10	3,17	0,21	27	18	93	5	25
	10	0,71	3,70	0,00	15	0	107	0	16
510	10	1,53	0,81	1,00	74	42	65	31	48
	7	1,19	1,01	0,96	68	44	55	30	38
	4	0,75	1,79	0,58	44	42	54	18	23

1 % (g g⁻¹) Benzamid, 1 M Ammoniak, 23 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BzS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BzA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BzN) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BzA)$ / %	$S(BzN)$ / %	$S(BzS)$ / %	$A(BzN)$ / %	$A(BzS)$ / %
430	50	5,22	2,16	0,87	75	13	79	10	60
	39	3,51	4,80	0,43	45	11	89	5	40
	26	2,23	6,47	0,35	26	16	98	4	25
	18	1,94	6,85	0,25	22	13	102	3	22
	10	1,15	7,54	0,29	14	23	93	3	13

7.3.5. Umsetzung von Ammoniumbenzoat

1 % (g g⁻¹) Ammoniumbenzoat, 1 M Ammoniak, 23 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{BzAm}) / (\text{mol L}^{-1})$	$c(\text{BzA}) / (\text{mol L}^{-1})$	$U(\text{BzAm}) / \%$	$S(\text{BzA}) / \%$
300	151	42,22	6,42	12	109
	100	45,48	3,01	5	115
	60	46,41	1,95	3	116
	32	45,66	2,42	5	95
325	150	35,96	11,64	25	96
	125	38,92	10,07	19	110
	90	41,76	7,95	16	98
	61	43,53	6,37	13	100
	32	45,99	4,50	8	112
350	156	30,96	12,11	32	85
	119	32,06	11,35	29	86
	93	32,73	9,56	24	91
	61	34,39	7,93	20	90
	33	37,10	6,47	14	104
375	162	26,86	7,78	21	107
	124	27,02	7,35	21	103
	95	27,94	6,65	18	107
	63	29,91	5,11	14	109
	29	31,24	3,85	11	101
430	51	4,66	1,46	40	47
	39	5,43	1,50	30	64
	26	6,07	1,63	22	96
	19	6,67	1,55	14	138
	10	6,84	1,31	12	135
510	10	4,39	0,71	21	62
	4	4,93	0,59	11	93

1 % (g g⁻¹) Ammoniumbenzoat, 1 M Ammoniak, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{BzAm}) / (\text{mol L}^{-1})$	$c(\text{BzA}) / (\text{mol L}^{-1})$	$U(\text{BzAm}) / \%$	$S(\text{BzA}) / \%$
300	153	45,73	6,86	13	102
	123	47,26	5,80	10	112
	90	46,60	5,63	11	97
	61	49,71	2,99	5	108
	33	50,88	1,87	3	113
325	153	39,99	9,94	19	108
	121	40,03	10,53	19	115
	91	42,27	7,73	14	111
	60	42,01	5,69	11	112
	32	45,16	2,35	4	114
350	150	30,62	13,78	29	110
	100	33,86	10,16	22	108
	60	36,95	8,80	20	95
	32	40,83	6,30	12	115
375	154	27,98	13,12	30	112
	115	28,93	11,55	27	107
	87	32,71	8,49	19	114
	57	33,23	7,92	18	112
	28	35,51	5,28	12	107

7.3.6. Umsetzung von Bernsteinsäuremonoamid

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäuremonoamid, ohne Zusatz, 23 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{BS}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{BMA}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{BIM}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(\text{BMA}) / \%$	$S(\text{BS}) / \%$	$S(\text{BIM}) / \%$	$A(\text{BS}) / \%$	$A(\text{BIM}) / \%$
250	77	60,64	0,70	4,00	99	93	6	92	6
	61	60,43	2,68	3,58	96	96	6	92	5
	55	60,15	3,03	3,50	95	96	6	92	5
	41	60,06	4,37	3,08	93	98	5	91	5
	32	60,53	3,74	2,84	94	98	5	92	4
	26	60,06	3,81	2,50	94	97	4	91	4
	20	59,41	3,77	2,18	94	95	3	90	3
275	31	64,52	2,28	5,00	96	106	8	102	8
	27	58,94	1,89	4,07	97	95	7	93	6
	23	59,34	2,23	3,67	97	97	6	93	6
	20	60,12	1,63	3,46	97	96	6	94	5
	19	59,85	2,38	3,30	96	97	5	93	5
300	32	52,88	2,45	7,32	96	91	13	87	12
	21	53,84	1,94	5,81	97	91	10	88	10
	20	54,67	2,26	4,97	96	93	8	90	8
	18	54,54	2,46	4,66	96	93	8	89	8
325	27	45,79	1,72	8,32	97	87	16	84	15
	22	46,84	1,72	7,77	97	89	15	86	14
	20	47,10	1,78	7,15	97	90	14	87	13
	18	47,68	1,96	6,73	96	91	13	88	12
	17	47,82	1,96	6,46	96	91	12	88	12
350	33	36,32	1,13	9,13	98	79	20	77	19
	27	37,23	1,19	8,87	97	81	19	79	19
	22	37,39	1,24	8,30	97	82	18	79	18
	17	37,87	1,35	7,21	97	83	16	80	15
	15	38,62	1,57	6,89	97	85	15	82	15
375	37	28,67	1,23	7,30	97	80	20	78	20
	26	28,92	1,19	7,00	97	81	20	78	19
	21	29,34	1,19	6,70	97	82	19	79	18
	13	30,01	1,10	5,80	97	84	16	81	16
	12	30,26	0,97	5,60	97	84	16	82	15
400	62	8,89	0,36	1,89	89	83	18	73	16
	34	9,15	0,35	1,48	89	85	14	75	12
	21	9,54	0,64	1,17	86	88	11	76	9
	11	9,76	0,44	0,86	88	86	8	76	7
	7	10,01	0,42	0,88	89	86	8	76	7

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäuremonoamid, ohne Zusatz, 30 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BMA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BIM) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BMA)$ / %	$S(BS)$ / %	$S(BIM)$ / %	$A(BS)$ / %	$A(BIM)$ / %
250	36	62,28	3,55	2,94	95	97	5	92	4
	28	62,42	3,84	2,60	94	98	4	92	4
	24	62,54	2,42	2,44	96	96	4	93	4
	21	62,33	3,20	2,35	95	97	4	92	3
	20	61,95	2,99	2,27	96	96	4	92	3
275	31	58,25	3,05	4,33	95	95	7	90	7
	27	58,04	3,32	3,93	95	95	6	90	6
	23	58,85	3,59	3,61	94	97	6	91	6
	20	59,46	2,58	3,37	96	96	5	92	5
	19	59,26	2,51	3,21	96	96	5	92	5
300	31	54,02	1,24	7,33	98	88	12	86	12
	26	54,47	2,09	6,25	97	89	10	87	10
	23	54,67	1,96	5,63	97	90	9	87	9
	20	55,12	2,68	5,09	96	91	8	88	8
	18	55,57	2,35	4,86	96	92	8	88	8
325	31	47,09	1,75	9,01	97	84	16	81	16
	26	45,53	2,66	8,36	95	83	15	79	14
	22	45,71	2,48	7,72	96	83	14	79	13
	19	46,01	2,66	7,15	95	83	13	80	12
	17	46,31	1,75	6,58	97	83	12	80	11
350	28	39,39	1,99	9,28	96	77	18	74	18
	24	39,61	2,77	8,89	95	79	18	75	17
	20	39,77	1,88	8,37	96	78	16	75	16
	18	40,21	2,38	7,85	96	80	16	76	15
	16	40,54	1,77	7,91	97	79	15	77	15
375	25	33,62	1,07	8,37	98	77	19	75	19
	21	34,01	1,36	8,20	97	79	19	76	18
	18	34,06	1,02	7,68	98	78	18	76	17
	16	34,73	1,02	7,51	98	80	17	78	17
	14	34,39	1,31	6,71	97	79	15	77	15
400	22	23,93	0,81	4,84	89	79	16	71	14
	17	23,83	1,18	4,92	88	80	16	70	14
	14	23,90	1,18	4,80	88	80	16	70	14
	11	23,93	1,02	4,92	89	79	16	70	14
	10	24,07	0,88	4,88	89	80	16	71	14

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäuremonoamid, ohne Zusatz, 35 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BMA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BIM) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BMA)$ / %	$S(BS)$ / %	$S(BIM)$ / %	$A(BS)$ / %	$A(BIM)$ / %
250	33	59,28	0,00	2,69	100	93	4	93	4
	27	59,35	0,00	2,53	100	93	4	93	4
	24	59,49	1,14	2,36	98	95	4	93	4
	21	59,35	2,21	2,27	97	94	4	91	3
	20	59,42	2,85	2,19	96	95	4	91	3
275	32	55,38	2,32	4,27	96	92	7	89	7
	27	55,38	2,18	3,86	96	92	6	89	6
	24	56,05	2,72	3,54	96	94	6	90	6
	21	56,05	2,04	3,30	97	93	5	90	5
	19	55,92	2,38	3,14	96	93	5	90	5
300	34	49,82	1,82	7,13	97	87	12	84	12
	27	50,27	2,14	5,98	96	88	10	85	10
	23	50,92	2,01	5,52	97	89	10	86	9
	20	51,11	2,79	4,99	95	90	9	86	8
	18	51,30	2,40	4,60	96	90	8	86	8
325	31	43,28	2,15	8,55	96	82	16	79	16
	25	44,56	2,27	8,26	96	85	16	81	15
	22	44,72	1,67	7,73	97	84	14	81	14
	19	45,95	1,73	7,44	97	86	14	83	13
	17	46,19	2,04	6,93	96	87	13	84	13
350	28	40,08	1,93	9,33	96	82	19	79	18
	24	40,42	1,82	9,26	96	83	19	80	18
	20	40,36	1,70	8,79	97	82	18	80	17
	18	41,47	1,67	8,53	97	83	17	80	17
	16	41,87	1,44	8,05	97	84	16	81	16
375	28	35,52	1,80	9,26	96	81	21	78	20
	21	36,08	1,44	8,95	97	82	20	79	20
	18	35,82	1,34	8,53	97	81	19	79	19
	16	36,86	1,46	8,39	97	83	19	80	18
	15	36,81	1,51	7,84	97	83	18	80	17
400	27	28,86	1,17	7,19	89	81	20	72	18
	21	28,86	0,92	7,05	90	81	20	72	18
	18	29,90	1,33	7,09	88	82	19	73	17
	14	30,12	1,54	6,78	88	83	19	73	16
	12	30,20	1,37	6,58	88	83	18	73	16

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäuremonoamid, 500 ppm (g g⁻¹) Zinksulfat, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{BS}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{BMA}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{BIM}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(\text{BMA}) / \%$	$S(\text{BS}) / \%$	$S(\text{BIM}) / \%$	$A(\text{BS}) / \%$	$A(\text{BIM}) / \%$
300	30	59,72	0,78	5,63	99	93	9	92	9
	26	60,62	0,52	5,09	99	94	8	93	8
	23	61,27	1,18	4,63	98	96	7	94	7
	19	61,66	1,24	4,17	98	97	7	95	6
	19	61,66	1,57	3,86	98	97	6	95	6
400	22	28,57	0,71	5,08	98	90	16	88	16
	18	29,10	0,41	5,08	99	91	16	90	16
	14	28,97	0,47	4,76	99	91	15	90	15
	10	29,17	0,27	4,68	99	91	15	90	14
	10	28,97	0,47	4,68	99	91	15	90	14

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäuremonoamid, 300 ppm (g g⁻¹) Schwefelsäure, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{BS}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{BMA}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{BIM}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(\text{BMA}) / \%$	$S(\text{BS}) / \%$	$S(\text{BIM}) / \%$	$A(\text{BS}) / \%$	$A(\text{BIM}) / \%$
300	32	56,61	0,91	7,49	99	89	12	88	12
	26	60,43	0,91	4,86	99	95	8	94	8
	23	61,66	0,72	4,48	99	97	7	95	7
	19	61,85	0,65	3,94	99	97	6	96	6
	18	61,73	0,85	3,78	99	97	6	96	6
400	23	29,10	0,20	4,64	99	87	14	87	14
	18	29,37	0,41	4,64	99	89	14	88	14
	15	29,41	0,37	4,44	99	89	13	88	13
	11	29,78	0,37	4,44	99	90	13	89	13
	9	29,74	0,17	4,48	99	89	13	89	13

7.3.7. Umsetzung von Bernsteinsäurediamid

0,5 % (g g⁻¹) Bernsteinsäurediamid, ohne Zusatz, 23 MPa.

<i>T</i> / °C	τ / s	<i>c</i> (BS) / (mmol L ⁻¹)	<i>c</i> (BMA) / (mmol L ⁻¹)	<i>c</i> (BDA) / (mmol L ⁻¹)	<i>U</i> (BDA) / %	<i>S</i> (BS) / %	<i>S</i> (BMA) / %	<i>A</i> (BS) / %	<i>A</i> (BMA) / %
250	186	15,40	1,10	19,85	45	94	7	42	3
	131	10,77	1,65	24,01	33	88	14	29	4
	65	4,26	1,04	29,95	15	80	20	12	3
	33	1,91	0,22	33,14	6	90	11	5	1
	20	2,32	0,38	32,57	8	86	14	7	1
275	198	22,36	2,83	8,54	75	89	11	66	8
	126	16,34	1,92	14,51	57	85	10	49	6
	62	9,41	1,05	23,52	32	85	9	27	3
	31	3,17	0,74	30,64	11	81	19	9	2
	19	2,09	0,27	32,20	7	88	11	6	1
300	175	24,32	2,86	3,74	88	86	10	76	9
	125	22,37	4,29	5,40	83	84	16	70	13
	52	12,35	3,12	16,63	49	79	20	38	10
	18	2,84	1,31	28,40	13	67	31	9	4
325	124	23,65	2,68	3,78	88	89	10	78	9
	63	19,83	3,74	6,32	79	82	16	65	12
	32	17,73	3,29	9,26	70	83	15	58	11
	17	5,88	0,69	23,82	22	89	10	19	2
350	118	22,75	3,88	0,00	100	85	15	85	15
	62	20,40	2,48	3,84	86	88	11	76	9
	31	15,99	3,11	7,43	73	81	16	59	11
	21	11,93	2,88	12,42	55	80	19	44	11
	15	7,98	2,76	16,57	40	72	25	29	10
375	71	18,21	2,47	0,00	100	87	12	87	12
	35	13,18	2,47	4,71	78	81	15	63	12
	24	11,36	2,83	6,55	69	76	19	53	13
	13	7,42	2,03	11,81	45	76	21	34	9
400	172	5,80	0,51	0,00	100	90	8	90	8
	103	5,27	0,98	0,00	100	81	15	81	15
	40	3,88	0,58	1,75	73	82	12	60	9
	14	2,66	0,54	3,17	51	81	16	41	8
	4	2,44	0,34	3,60	44	85	12	38	5

0,5 % (g g⁻¹) Bernsteinsäurediamid, ohne Zusatz, 30 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BMA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BDA) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BDA)$ / %	$S(BS)$ / %	$S(BMA)$ / %	$A(BS)$ / %	$A(BMA)$ / %
250	186	15,88	1,12	18,85	47	95	7	45	3
	131	10,25	1,77	23,78	33	87	15	29	5
	65	4,03	1,24	30,59	14	81	25	11	4
	33	2,53	0,28	32,72	8	89	10	7	1
	20	1,88	0,30	33,43	6	88	14	5	1
275	198	22,18	2,02	8,86	74	88	8	65	6
	126	14,88	2,48	16,35	52	84	14	44	7
	62	8,48	0,61	23,84	30	83	6	25	2
	31	3,81	0,81	29,29	14	80	17	11	2
	19	2,08	0,16	31,72	7	89	7	6	0
300	175	25,04	2,30	3,56	89	87	8	77	7
	125	21,21	4,16	6,47	80	82	16	66	13
	52	12,70	2,59	16,17	50	79	16	39	8
	18	3,35	1,21	27,49	15	69	25	10	4
325	124	23,08	2,39	3,77	88	87	9	76	8
	63	19,11	3,57	7,27	76	83	16	63	12
	32	17,85	4,30	8,79	71	83	20	59	14
	17	6,33	1,31	23,03	24	87	18	21	4
350	118	24,14	3,33	0,00	100	87	12	87	12
	62	20,04	2,53	4,16	85	85	11	72	9
	31	15,82	3,30	8,32	70	81	17	57	12
	21	11,37	2,22	13,87	50	82	16	41	8
	15	7,68	3,01	16,61	40	69	27	28	11
375	71	21,16	3,61	0,00	100	88	15	88	15
	35	14,63	2,81	5,53	77	79	15	61	12
	24	12,38	2,70	8,18	66	78	17	51	11
	13	8,30	2,29	12,98	46	75	21	35	10
400	172	13,80	1,21	0,00	100	90	8	90	8
	103	12,16	2,34	0,00	100	79	15	79	15
	40	9,50	1,85	3,85	75	82	16	62	12
	14	6,22	1,26	7,70	50	81	16	40	8
	4	6,09	1,06	8,32	46	86	15	40	7

0,5 % (g g⁻¹) Bernsteinsäurediamid, ohne Zusatz, 35 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BMA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BDA) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BDA)$ / %	$S(BS)$ / %	$S(BMA)$ / %	$A(BS)$ / %	$A(BMA)$ / %
250	186	15,46	0,84	18,95	47	92	5	43	2
	131	9,95	1,30	23,91	33	84	11	28	4
	65	4,51	0,80	30,39	15	84	15	13	2
	33	3,18	0,25	32,18	10	89	7	9	1
	20	1,76	0,21	33,61	6	82	10	5	1
275	198	22,03	2,75	9,26	73	88	11	64	8
	126	16,52	2,69	15,09	56	86	14	48	8
	62	8,82	1,28	23,67	31	83	12	26	4
	31	3,52	0,76	29,84	13	79	17	10	2
	19	2,02	0,19	31,94	7	86	8	6	1
300	175	24,42	2,25	4,57	86	87	8	75	7
	125	22,74	4,76	6,20	81	86	18	70	15
	52	12,99	3,00	16,00	51	78	18	40	9
	18	3,11	1,33	28,07	14	68	29	10	4
325	124	22,72	3,13	4,61	85	87	12	74	10
	63	19,16	4,26	7,07	77	81	18	62	14
	32	18,35	3,54	8,60	72	83	16	60	12
	17	5,61	0,65	24,27	21	87	10	18	2
350	118	24,70	3,41	0,00	100	87	12	87	12
	62	20,74	2,53	4,83	83	88	11	73	9
	31	16,76	3,27	7,95	72	82	16	59	12
	21	11,87	2,90	13,91	51	82	20	42	10
	15	8,15	2,91	16,75	41	70	25	29	10
375	71	22,28	3,80	0,00	100	88	15	88	15
	35	16,81	2,63	5,06	80	83	13	66	10
	24	12,37	3,34	8,61	66	74	20	49	13
	13	8,38	2,07	14,43	43	77	19	33	8
400	172	18,21	2,05	0,00	100	89	10	89	10
	103	16,17	3,48	0,00	100	79	17	79	17
	40	12,12	2,76	5,12	75	79	18	59	14
	14	8,76	1,84	9,62	53	81	17	43	9
	4	7,83	1,08	11,46	44	87	12	38	5

0,5 % (g g⁻¹) Bernsteinsäurediamid, 500 ppm (g g⁻¹) Zinksulfat, 30 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BMA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BDA) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BDA)$ / %	$S(BS)$ / %	$S(BMA)$ / %	$A(BS)$ / %	$A(BMA)$ / %
300	177	25,60	2,65	2,91	91	87	9	79	8
	125	21,22	3,41	6,14	81	81	13	66	11
	52	13,45	2,52	15,52	52	80	15	42	8
	18	3,17	1,04	27,81	14	70	23	10	3

0,5 % (g g⁻¹) Bernsteinsäurediamid, 300 ppm (g g⁻¹) Schwefelsäure, 30 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BMA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BDA) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BDA)$ / %	$S(BS)$ / %	$S(BMA)$ / %	$A(BS)$ / %	$A(BMA)$ / %
300	175	25,61	3,20	3,23	90	88	11	79	10
	125	21,48	3,67	6,14	81	82	14	66	11
	52	12,84	2,38	16,49	49	81	15	40	7
	18	3,85	1,26	26,84	17	70	23	12	4

7.3.8. Umsetzung von Bernsteinsäure/Ammoniak-Mischungen

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäure, $n(\text{BS}):n(\text{NH}_3) = 1:1$, ohne Zusatz, 23 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(\text{BS}) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(\text{BMA}) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(\text{BIM}) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(\text{BS})$ / %	$S(\text{BMA})$ / %	$S(\text{BIM})$ / %	$A(\text{BMA})$ / %	$A(\text{BIM})$ / %
250	174	48,07	12,89	6,70	29	66	34	19	10
	121	48,99	12,56	6,23	28	67	33	19	9
	64	51,78	12,23	3,87	24	76	24	18	6
	30	56,29	9,45	2,37	17	80	20	14	3
	20	64,01	9,14	1,04	6	76	24	5	2
275	185	43,42	12,01	8,29	34	53	37	18	13
	124	45,07	12,26	8,96	32	58	42	18	14
	63	45,49	11,67	9,30	32	56	44	18	14
	29	46,96	10,46	7,15	27	60	41	16	11
	18	51,19	9,78	7,19	21	72	53	15	11
300	190	40,03	11,94	10,15	35	55	46	19	16
	117	39,44	11,72	10,93	36	52	48	19	18
	60	39,27	10,87	12,39	37	47	54	17	20
	30	40,59	10,35	12,15	35	47	55	17	19
	17	39,88	9,81	9,88	33	50	51	17	17
325	191	35,05	10,92	12,07	39	49	54	19	21
	116	34,55	10,22	13,70	41	43	57	17	23
	56	34,60	9,91	14,55	41	41	60	17	25
	30	35,01	9,23	15,33	41	38	64	16	26
	16	35,98	9,07	12,09	37	43	58	16	21
350	191	28,98	9,90	11,32	43	45	51	19	22
	120	29,28	9,79	12,51	43	45	57	19	24
	62	28,78	8,86	13,73	44	39	61	17	27
	28	29,02	8,47	15,33	45	36	65	16	29
	15	30,88	9,96	13,37	41	46	62	19	25
375	200	21,34	7,10	9,11	43	44	57	19	24
	139	23,83	8,31	10,03	45	43	52	19	23
	78	22,94	7,55	11,58	45	40	61	18	28
	35	23,16	6,64	13,56	47	33	67	15	31
	10	19,03	5,26	9,18	43	37	64	16	28
400	94	6,68	2,01	2,47	40	46	56	18	22
	48	7,16	1,86	2,23	35	48	57	17	20
	22	7,67	1,48	2,08	33	40	56	13	18
	10	8,06	1,22	1,98	30	35	56	11	17
	3	7,63	1,45	2,34	33	38	62	13	21

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäure, $n(BS):n(NH_3) = 1:1$, ohne Zusatz, 30 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BMA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BIM) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BS)$ / %	$S(BMA)$ / %	$S(BIM)$ / %	$A(BMA)$ / %	$A(BIM)$ / %
250	207	48,34	12,14	5,75	25	77	36	19	9
	125	49,39	9,95	5,29	24	65	35	15	8
	59	52,35	9,92	3,82	19	81	31	15	6
	31	56,93	6,42	2,78	12	82	35	10	4
	20	64,43	0,29	0,09	1	82	27	0	0
275	192	42,22	10,68	7,51	29	63	44	18	13
	125	43,30	10,76	7,20	27	67	45	18	12
	62	43,92	11,12	6,41	26	72	41	19	11
	30	45,35	10,67	7,63	24	75	54	18	13
	19	50,13	7,41	4,59	16	77	48	12	8
300	122	38,88	9,92	9,97	31	56	57	18	18
	104	38,95	9,79	10,35	31	56	59	17	18
	60	39,08	9,50	11,22	31	54	64	17	20
	31	39,61	9,06	11,17	30	53	65	16	20
	18	42,63	7,02	10,91	25	49	76	12	19
325	130	36,68	9,38	11,73	31	56	70	18	22
	100	36,08	11,26	9,89	33	65	57	21	18
	62	35,63	10,89	10,79	34	60	60	20	20
	30	35,51	10,47	11,72	34	57	64	19	22
	17	35,79	10,31	12,19	34	57	67	19	23
350	62	30,31	10,10	11,87	42	46	54	19	23
	31	30,94	10,27	11,53	41	47	53	20	22
	21	29,99	9,20	13,34	43	41	59	17	25
	16	30,00	7,76	15,04	44	33	65	15	28
375	126	25,51	8,45	10,38	41	48	59	20	24
	82	25,66	7,80	10,63	40	45	62	18	25
	60	24,45	7,25	11,60	43	39	63	17	27
	31	25,16	5,97	12,21	42	33	68	14	28
	14	25,50	6,22	12,77	42	34	70	14	29
400	130	18,32	5,33	5,49	37	50	52	18	19
	64	20,39	5,38	4,02	33	55	41	18	13
	35	22,46	5,04	4,17	32	48	40	15	13
	23	21,72	5,08	5,92	34	46	53	15	18
	19	23,86	5,38	6,68	32	48	59	15	19

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäure, $n(BS):n(NH_3) = 1:1$, ohne Zusatz, 35 MPa.

$T / ^\circ C$	τ / s	$c(BS) / (mmol L^{-1})$	$c(BMA) / (mmol L^{-1})$	$c(BIM) / (mmol L^{-1})$	$U(BS) / \%$	$S(BMA) / \%$	$S(BIM) / \%$	$A(BMA) / \%$	$A(BIM) / \%$
250	183	49,45	12,13	5,20	29	60	26	17	7
	120	51,53	12,14	5,45	26	66	30	17	8
	60	53,55	11,03	4,62	23	67	28	16	7
	31	58,24	8,49	2,61	17	71	22	12	4
	20	69,59	0,00	0,93	1	69	21	0	1
275	193	46,45	12,44	7,47	31	61	37	19	11
	123	45,92	12,33	7,89	31	59	37	18	12
	59	46,45	11,81	8,39	31	57	41	18	12
	29	48,88	10,61	6,96	27	57	38	16	10
	19	52,55	10,60	4,64	22	70	31	16	7
300	179	40,04	11,97	9,48	36	53	42	19	15
	117	41,35	12,06	9,89	34	57	47	19	16
	61	41,15	11,32	11,22	34	52	52	18	18
	31	41,69	10,50	11,56	34	50	55	17	18
	19	44,70	10,40	9,10	30	55	48	16	14
325	172	37,02	11,81	10,65	37	54	49	20	18
	120	36,79	11,63	11,14	38	52	50	20	19
	60	30,33	10,54	13,04	49	36	45	18	22
	30	35,90	9,59	14,09	40	41	60	16	24
	17	37,75	9,50	12,77	37	43	57	16	21
350	182	32,48	10,97	11,64	40	50	53	20	21
	121	32,48	10,96	11,55	41	49	52	20	21
	60	32,03	9,25	13,55	42	40	59	17	25
	30	31,23	8,65	15,16	44	36	63	16	27
	16	31,96	8,72	15,02	43	36	63	16	27
375	182	27,87	9,74	10,68	43	47	51	20	22
	135	27,73	9,78	10,90	44	46	51	20	22
	65	27,88	8,27	14,45	43	39	68	17	29
	32	26,81	7,47	14,66	46	33	65	15	30
	14	26,71	7,23	14,45	44	34	68	15	30
400	169	25,06	7,10	7,81	36	50	55	18	20
	127	26,18	6,90	8,92	33	53	69	18	23
	60	27,48	5,45	7,58	32	42	58	13	19
	33	29,37	5,11	6,65	29	43	56	12	16
	13	28,92	5,18	9,02	33	36	63	12	21

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäure, $n(BS):n(NH_3) = 1:1$, 500 ppm (g g⁻¹) Zinksulfat, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(BS) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(BMA) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(BIM) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(BS) / \%$	$S(BMA) / \%$	$S(BIM) / \%$	$A(BMA) / \%$	$A(BIM) / \%$
300	113	36,66	10,50	10,26	36	52	51	18	18
	101	40,42	10,88	10,73	35	49	49	17	17
	68	41,06	10,59	10,92	35	49	50	17	17
	30	41,09	10,81	10,87	35	50	50	17	17
	18	43,66	10,67	8,99	31	55	46	17	14
400	135	18,23	5,33	5,82	39	45	49	18	19
	62	20,55	4,93	6,25	35	45	57	16	20
	38	22,53	5,04	6,42	34	43	55	15	19
	24	22,11	5,61	5,96	35	46	49	16	17
	19	24,76	5,72	5,79	32	49	49	16	16

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäure, $n(BS):n(NH_3) = 1:1$, 300 ppm (g g⁻¹) Schwefelsäure, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(BS) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(BMA) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(BIM) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(BS) / \%$	$S(BMA) / \%$	$S(BIM) / \%$	$A(BMA) / \%$	$A(BIM) / \%$
300	114	36,14	10,56	10,61	36	51	52	19	19
	101	39,20	11,59	11,87	37	50	52	19	19
	60	38,57	11,24	11,83	38	47	50	18	19
	31	39,68	10,75	11,78	37	47	52	17	19
	19	41,21	10,93	10,84	34	51	50	17	17
400	128	19,15	4,90	6,04	36	45	56	16	20
	61	21,54	5,51	4,41	31	56	45	18	14
	45	23,26	5,40	5,38	32	50	50	16	16
	25	22,49	5,26	5,92	34	45	51	15	17
	18	23,19	5,65	7,25	36	43	55	16	20

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäure, $n(BS):n(NH_3) = 1:2$, ohne Zusatz, 23 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BMA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BIM) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BS) /$ %	$S(BMA) /$ %	$S(BIM) /$ %	$A(BMA) /$ %	$A(BIM) /$ %
250	178	44	20	7	37	78	27	29	10
	119	44	19	6	36	77	23	28	8
	61	49	16	4	31	74	21	23	6
	31	57	11	3	20	78	19	15	4
275	190	39	20	8	42	72	28	30	12
	127	38	20	8	43	70	28	30	12
	61	38	18	9	43	60	29	26	13
	32	43	17	8	37	68	31	25	11
	19	49	14	5	27	74	26	20	7
300	178	33	19	11	48	64	37	31	18
	126	33	20	11	48	64	37	31	18
	59	34	19	11	47	62	37	29	18
	30	34	17	13	46	57	44	26	20
	18	38	16	11	40	61	41	24	17
325	170	28	18	11	52	59	37	31	19
	129	27	17	11	54	53	35	29	19
	63	28	17	14	53	53	45	28	24
	30	28	14	17	54	44	53	24	29
	17	30	13	17	51	43	55	22	28
350	190	24	16	12	54	57	41	31	22
	120	23	16	12	56	54	40	30	22
	62	23	16	12	57	54	39	30	22
	28	22	12	19	58	37	60	22	35
375	205	17	12	9	56	55	40	31	22
	126	17	12	9	57	56	41	32	23
	80	19	13	11	58	51	45	29	26
	36	18	10	18	61	35	63	22	39
	13	18	9	19	60	32	67	19	40
400	97	5	3	4	60	43	51	26	31
	49	5	4	3	59	54	41	32	24
	22	5	3	4	58	44	55	25	32
	10	5	3	4	59	36	63	21	37
	4	5	3	5	61	32	63	20	38

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäure, $n(BS):n(NH_3) = 1:2$, ohne Zusatz, 30 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BMA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BIM) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BS)$ / %	$S(BMA)$ / %	$S(BIM)$ / %	$A(BMA)$ / %	$A(BIM)$ / %
250	181	45	21	6	39	74	20	28	8
	122	45	20	5	38	70	19	27	7
	60	51	16	4	30	74	19	23	6
	30	58	11	2	21	69	15	14	3
275	191	39	20	8	43	68	27	29	12
	123	39	20	8	44	67	27	29	12
	62	38	19	9	45	60	28	27	12
	30	43	17	8	38	65	29	25	11
	19	49	14	5	29	67	24	20	7
300	180	34	20	10	48	64	31	31	15
	116	34	20	10	48	61	31	30	15
	60	34	19	11	49	59	35	29	17
	29	35	17	13	48	54	41	26	20
	18	38	16	11	42	57	39	24	16
325	203	29	19	12	54	54	34	29	18
	138	28	17	14	56	47	38	26	21
	64	28	23	17	55	65	47	36	26
	31	28	16	16	55	44	44	25	25
	17	30	15	16	53	43	49	23	26
350	180	24	18	12	58	53	36	31	21
	122	25	18	12	57	54	36	31	21
	47	24	16	14	58	48	40	28	24
	34	24	13	18	59	39	52	23	31
	16	24	12	19	59	34	54	20	32
375	182	22	17	11	58	56	37	33	21
	130	21	17	11	59	54	36	32	21
	65	21	15	13	60	48	42	29	25
	33	20	12	18	61	38	56	23	34
	14	19	10	20	63	31	60	20	38
400	209	15	12	8	61	53	34	32	21
	143	15	12	9	61	51	39	31	24
	75	15	12	10	61	50	42	31	26
	37	14	9	14	63	37	57	23	36
	11	14	7	16	64	30	64	19	41

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäure, $n(BS):n(NH_3) = 1:2$, ohne Zusatz, 35 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BMA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BIM) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BS)$ / %	$S(BMA)$ / %	$S(BIM)$ / %	$A(BMA)$ / %	$A(BIM)$ / %
250	189	43	22	5	41	75	18	31	7
	123	46	22	5	37	84	20	31	7
	60	51	19	4	30	86	20	25	6
	31	57	12	2	22	74	13	16	3
275	193	39	22	7	45	70	22	31	10
	126	39	22	7	44	71	22	32	10
	61	39	21	8	45	67	24	30	11
	29	43	19	7	38	70	26	27	10
	19	30	30	8	57	74	20	42	12
300	181	34	22	8	48	68	26	33	13
	118	34	22	9	48	68	27	33	13
	61	34	20	10	49	62	31	30	15
	31	33	18	12	50	53	35	27	18
	18	38	17	10	43	59	35	25	15
325	182	30	21	9	53	61	26	33	14
	127	31	21	10	52	65	30	33	15
	56	30	19	13	53	58	38	30	20
	30	29	16	15	54	48	46	26	25
	17	30	15	16	51	47	49	24	25
350	182	26	20	11	55	63	35	35	19
	120	25	19	11	55	60	35	33	19
	61	25	18	13	55	57	42	31	23
	31	25	15	17	57	47	53	26	30
	16	25	14	19	57	42	59	24	33
375	189	22	16	10	57	58	37	33	21
	126	21	17	10	57	59	37	34	21
	63	21	16	12	57	57	42	33	24
	34	21	13	17	58	45	58	26	34
	14	20	11	19	61	36	62	22	38
400	199	17	15	7	63	51	26	32	16
	145	19	15	9	60	56	33	33	20
	67	18	14	10	60	53	39	32	23
	33	16	11	14	63	41	52	26	33
	12	16	10	16	63	36	58	23	37

7.3.9. Umsetzung von Bernsteinsäureimid

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäureimid, ohne Zusatz, 23 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BMA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BIM) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BIM)$ / %	$S(BS)$ / %	$S(BMA)$ / %	$A(BS)$ / %	$A(BMA)$ / %
250	178	67,55	0,91	13,97	83	100	1	83	1
	130	60,74	0,63	21,18	74	101	1	74	1
	61	37,95	1,33	44,73	45	102	4	46	2
	31	15,59	2,47	64,41	22	88	14	19	3
	20	9,95	1,75	69,90	15	84	15	12	2
275	189	65,26	0,20	12,55	84	100	0	84	0
	124	67,09	1,83	11,94	85	100	3	85	2
	58	53,58	1,63	26,06	67	101	3	68	2
	29	29,46	1,11	47,27	38	101	4	39	1
	18	17,32	0,66	59,66	22	101	4	23	1
300	186	59,95	1,77	13,29	82	99	3	81	2
	124	62,66	1,39	11,14	85	100	2	85	2
	60	59,19	1,34	15,64	79	101	2	80	2
	29	40,59	0,70	34,42	54	101	2	55	1
	18	24,90	0,65	50,81	32	102	3	33	1
325	186	54,15	1,23	13,74	80	98	2	79	2
	125	55,67	1,47	12,21	82	98	3	81	2
	62	56,72	1,32	13,68	81	100	2	81	2
	32	49,51	1,56	21,54	69	101	3	70	2
	16	28,63	0,86	38,66	42	100	3	43	1
350	182	48,66	0,90	12,44	80	99	2	79	1
	122	49,31	0,84	11,48	81	98	2	80	1
	62	48,65	1,06	12,45	80	98	2	78	2
	32	45,74	1,03	17,75	72	100	2	72	2
	15	29,46	0,92	33,90	47	100	3	46	1
375	157	35,07	0,96	9,94	78	99	3	77	2
	121	35,11	0,89	9,21	80	97	2	78	2
	68	39,76	0,83	10,87	79	99	2	78	2
	35	34,14	0,93	17,95	66	100	3	65	2
	13	24,41	0,65	29,90	45	101	3	45	1
400	95	8,96	0,17	3,93	70	89	2	63	1
	48	7,59	0,15	5,74	57	100	2	57	1
	19	5,72	0,19	7,84	42	101	3	42	1
	10	4,11	0,10	9,87	29	101	2	30	1
	4	4,94	0,10	10,33	32	101	2	32	1

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäureimid, ohne Zusatz, 30 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BMA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BIM) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BIM)$ / %	$S(BS)$ / %	$S(BMA)$ / %	$A(BS)$ / %	$A(BMA)$ / %
250	183	68,77	3,53	14,59	83	94	5	79	4
	123	62,34	2,96	19,93	77	92	4	71	3
	60	39,93	2,55	45,92	48	95	6	45	3
	29	19,94	2,20	65,74	25	89	10	23	2
	20	9,63	1,57	75,83	14	76	12	11	2
275	192	69,43	0,27	8,90	89	97	0	86	0
	120	66,92	1,64	11,00	86	96	2	83	2
	61	61,09	1,71	18,68	77	99	3	76	2
	31	33,66	1,30	41,41	49	86	3	42	2
	20	18,19	0,89	59,21	26	86	4	23	1
300	195	62,75	1,93	13,50	83	95	3	79	2
	115	63,84	1,67	14,37	82	98	3	80	2
	62	62,46	1,61	14,72	82	96	2	78	2
	30	47,38	1,36	30,45	62	95	3	59	2
	20	28,83	1,04	49,15	39	92	3	36	1
325	197	56,70	1,47	15,22	79	100	3	79	2
	132	57,85	1,53	12,47	83	97	3	80	2
	65	57,73	1,41	14,14	80	100	2	80	2
	32	50,43	1,53	20,95	71	99	3	70	2
	17	30,17	0,92	41,69	42	99	3	42	1
350	173	50,99	1,54	13,65	80	93	3	74	2
	123	51,68	1,99	15,82	77	97	4	75	3
	58	51,45	1,39	13,95	80	93	3	74	2
	29	47,72	1,45	21,15	70	99	3	69	2
	19	36,25	2,46	26,26	62	83	6	52	4
375	179	47,09	1,31	11,21	81	98	3	80	2
	129	46,89	1,31	11,45	81	99	3	79	2
	70	47,28	1,05	11,39	81	99	2	80	2
	33	45,84	1,00	12,46	79	98	2	78	2
	14	35,34	0,95	23,37	60	99	3	60	2
400	175	24,58	0,37	12,26	68	95	1	65	1
	122	21,22	0,46	16,45	57	98	2	56	1
	59	16,92	0,60	21,68	45	96	3	43	2
	33	12,61	0,29	26,92	32	98	2	32	1
	21	12,72	0,26	26,87	35	90	2	31	1

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäureimid, ohne Zusatz, 35 MPa.

$T /$ °C	$\tau /$ s	$c(BS) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BMA) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(BIM) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(BIM)$ / %	$S(BS)$ / %	$S(BMA)$ / %	$A(BS)$ / %	$A(BMA)$ / %
250	179	71,25	1,70	12,99	85	100	2	85	2
	119	63,77	1,85	18,54	78	97	3	76	2
	61	37,26	5,49	40,62	52	85	12	44	6
	31	17,96	3,35	62,44	26	81	15	21	4
	20	8,97	1,92	73,26	13	79	17	11	2
275	196	71,00	2,40	9,65	88	99	3	87	3
	120	70,11	2,13	11,69	86	100	3	86	3
	64	62,88	2,20	20,87	74	104	4	77	3
	31	32,00	4,76	44,00	46	84	13	39	6
	20	17,99	3,09	59,76	27	82	14	22	4
300	186	63,78	1,29	10,48	86	96	2	83	2
	134	64,63	1,95	10,51	86	97	3	84	3
	64	63,79	1,62	13,13	83	100	3	83	2
	32	44,76	6,08	24,63	68	85	11	58	8
	19	26,80	3,80	45,50	42	83	12	34	5
325	191	57,01	1,58	11,01	85	94	3	80	2
	133	61,16	2,23	11,77	84	101	4	84	3
	63	60,81	2,11	12,30	83	101	3	84	3
	31	54,46	2,55	17,76	76	99	5	75	3
	17	37,79	2,48	34,57	53	99	6	52	3
350	173	54,23	1,41	11,79	83	96	3	80	2
	121	55,12	1,69	12,06	82	98	3	81	2
	61	54,85	1,14	12,59	82	98	2	80	2
	30	52,49	1,49	15,61	77	98	3	76	2
	17	40,84	0,87	27,51	61	97	2	59	1
375	185	47,68	1,36	11,09	82	96	3	79	2
	115	48,58	1,61	11,51	81	99	3	80	3
	65	50,53	1,36	11,97	81	99	3	80	2
	36	49,04	1,32	13,93	78	99	3	77	2
	16	38,45	0,95	24,43	62	98	2	61	1
400	171	38,09	1,01	8,82	82	95	3	78	2
	111	38,61	1,18	9,16	81	97	3	79	2
	64	39,35	1,39	9,35	81	99	3	80	3
	33	39,33	1,07	12,10	77	99	3	76	2
	12	29,05	0,64	22,17	57	98	2	56	1

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäureimid, 500 ppm (g g⁻¹) Zinksulfat, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{BS}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{BMA}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{BIM}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(\text{BIM}) / \%$	$S(\text{BS}) / \%$	$S(\text{BMA}) / \%$	$A(\text{BS}) / \%$	$A(\text{BMA}) / \%$
300	183	61,79	0,90	10,54	86	98	1	84	1
	116	62,95	0,66	9,43	88	109	1	95	1
	56	60,60	0,77	12,43	84	95	1	80	1
	30	44,22	0,65	30,30	60	96	1	58	1
	19	22,77	0,52	51,22	33	90	2	30	1
400	170	26,76	0,34	7,61	69	89	1	61	1
	124	26,36	0,67	7,57	69	88	2	61	2
	64	24,10	0,35	12,01	58	96	1	55	1
	33	17,65	0,26	19,11	39	95	1	37	1
	20	17,38	0,26	19,91	39	92	1	36	1

1 % (g g⁻¹) Bernsteinsäureimid, 300 ppm (g g⁻¹) Schwefelsäure, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{BS}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{BMA}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{BIM}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(\text{BIM}) / \%$	$S(\text{BS}) / \%$	$S(\text{BMA}) / \%$	$A(\text{BS}) / \%$	$A(\text{BMA}) / \%$
300	183	62,81	1,03	12,36	84	100	2	84	1
	111	63,01	0,77	11,17	85	100	1	85	1
	61	56,25	0,84	18,84	75	89	1	67	1
	30	47,30	1,03	24,41	68	92	2	62	1
	19	29,12	0,93	45,01	41	94	3	38	1
400	172	22,71	0,37	12,34	65	97	2	64	1
	123	19,36	0,46	15,58	56	96	2	54	1
	62	16,11	0,60	20,42	45	98	4	44	2
	32	11,16	0,29	25,67	31	95	2	30	1
	21	11,79	0,26	25,86	33	93	2	31	1

7.3.10. Umsetzung von Acetonitril

5 % (g g⁻¹) Acetonitril, 500 ppm und 0,5 % (g g⁻¹) 5-Ethyl-2-methylpyridin, 230 °C, 30 MPa.

$c(MEP) /$ (g g ⁻¹)	τ / s	$c(AN) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(TMOA) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(AN) / \%$	$A(TMOA) / \%$
500 ppm	208	685,33	1,07	6,58	0,15
	164	690,53	0,85	5,87	0,12
	123	694,54	0,36	5,32	0,05
	84	723,32	0,00	1,40	0,00
	43	772,25	0,00	0,00	0,00
0,5 %	514	781,39	2,32	7,29	0,32
	208	675,12	1,89	7,76	0,26
	165	692,94	1,26	5,32	0,17
	123	738,81	1,14	0,00	0,16
	82	715,21	0,46	2,28	0,06
	43	704,19	0,00	3,79	0,00

5 % (g g⁻¹) Acetonitril, 0,5 % (g g⁻¹) Triethylamin, 30 MPa.

$T / ^\circ C$	τ / s	$c(AN) /$ (mmol L ⁻¹)	$c(TMOA) /$ (mmol L ⁻¹)	$U(AN) / \%$	$A(TMOA) / \%$
230	513	762,85	1,67	7,04	0,23
	164	634,44	0,65	13,34	0,09
	122	634,81	0,43	13,29	0,06
	82	649,46	0,30	11,28	0,04
	43	674,70	0,00	7,84	0,00
260	188	573,22	0,00	14,34	0,00
	148	643,44	0,00	3,85	0,00
	113	609,95	0,00	8,85	0,00
	78	610,64	0,00	8,75	0,00
	40	619,35	0,00	7,60	0,00

5 % (g g⁻¹) Acetonitril, 0,5 % (g g⁻¹) Trimethylborat, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{AN}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{TMOA}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(\text{AN}) / \%$	$A(\text{TMOA}) / \%$
230	552	715,46	2,51	1,30	0,34
	220	696,66	1,20	2,45	0,16
	178	705,48	1,16	1,21	0,16
	131	701,51	1,35	1,77	0,18
	88	710,79	0,94	0,47	0,13
	43	711,91	0,66	0,31	0,09
260	201	716,71	1,00	1,13	0,15
	161	718,11	1,03	0,94	0,15
	120	720,93	1,01	0,55	0,15
	79	724,12	0,85	0,11	0,13
	40	708,80	0,78	2,22	0,12

5 % (g g⁻¹) Acetonitril, 500 ppm (g g⁻¹) Essigsäure, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{AN}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{TMOA}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(\text{AN}) / \%$	$A(\text{TMOA}) / \%$
230	505	806,27	1,71	3,75	0,23
	216	831,53	0,52	0,73	0,07
	180	833,20	0,20	0,53	0,03
	137	828,30	0,00	1,12	0,00

5 % (g g⁻¹) Acetonitril, 500 ppm (g g⁻¹) Schwefelsäure 96 %, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{AN}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{TMOA}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(\text{AN}) / \%$	$A(\text{TMOA}) / \%$
230	523	843,22	0,00	4,01	0,00
	208	866,04	0,00	1,42	0,00
	166	876,32	0,00	0,25	0,00
	125	895,81	0,00	-1,97	0,00

5 % (g g⁻¹) Acetonitril, mit Zeolith H-MFI27, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{AN}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{TMOA}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(\text{AN}) / \%$	$A(\text{TMOA}) / \%$
230	417	720,98	0,16	19,10	0,02
	204	806,64	0,40	9,49	0,06
	135	831,52	0,26	6,94	0,04
	100	844,55	0,33	5,49	0,05
260	379	717,20	0,00	13,77	0,00
	183	743,34	0,00	10,63	0,00
	122	818,22	0,00	1,96	0,00
	90	783,29	0,00	6,15	0,00

5 % (g g⁻¹) Acetonitril, mit Zeolith H-BEA25, 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(\text{AN}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{TMOA}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(\text{AN}) / \%$	$A(\text{TMOA}) / \%$
230	344	768,89	0,00	12,34	0,00
	165	828,35	0,00	5,56	0,00
	110	835,36	0,00	5,01	0,00
	81	816,58	0,00	7,14	0,00

5 % (g g⁻¹) Acetonitril, mit Ammoniak, $n(\text{NH}_3):n(\text{AN}) = 1:1$, $\rho = 0,4 \text{ g mL}^{-1}$.

$T / ^\circ\text{C}$	p / MPa	τ / min	$c(\text{AN}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{TMOA}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(\text{AN}) / \%$	$A(\text{TMOA}) / \%$
230	7,8	30	528,17	0,00	15,91	0,00
	7,4	180	461,50	0,00	7,45	0,00
	7,7	360	524,95	0,00	17,52	0,00
240	8,8	30	538,09	0,00	15,46	0,00
	8,9	180	574,51	0,00	9,73	0,00
	8,7	360	523,06	0,00	17,79	0,00
250	10,0	30	612,87	0,00	3,71	0,00
	9,6	180	448,34	0,00	7,95	0,00
	9,7	360	454,40	0,00	11,33	0,00
270	12,9	360	454,20	0,00	7,64	0,00

5 % (g g⁻¹) Acetonitril, mit Ammoniak, $n(\text{NH}_3):n(\text{AN}) = 2:1$, $\rho = 0,4 \text{ g mL}^{-1}$.

$T / ^\circ\text{C}$	p / MPa	τ / min	$c(\text{AN}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{TMOA}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(\text{AN}) / \%$	$A(\text{TMOA}) / \%$
230	7,9	360	468,39	0,00	26,40	0,00
240	8,9	360	456,06	0,00	10,98	0,00

5 % (g g⁻¹) Acetonitril, mit Ammoniak, $n(\text{NH}_3):n(\text{AN}) = 5:1$, $\rho = 0,4 \text{ g mL}^{-1}$.

$T / ^\circ\text{C}$	p / MPa	τ / min	$c(\text{AN}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$c(\text{TMOA}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(\text{AN}) / \%$	$A(\text{TMOA}) / \%$
230	8,7	360	465,11	0,00	5,43	0,00

5 % (g g⁻¹) Trimethylorthoacetat, 230 °C, 30 MPa (Stabilitätsuntersuchung).

<i>Zusatz</i>	τ / s	$c(\text{TMOA}) / (\text{mmol L}^{-1})$	$U(\text{TMOA}) / \%$
0,5 % MEP	516	270,97	7,00
	213	282,75	2,96
0,5 % TEA	525	294,35	1,01
	209	293,93	1,16
0,5 % TMB	524	197,39	27,78
	212	233,26	14,65
500 ppm ES	516	0,00	100,00
	205	0,00	100,00
H-MFI27	414	99,27	60,03
	201	182,50	26,52
	132	219,92	11,68
	100	200,27	19,57

7.3.11. Umsetzung von Blausäure

5 % (g g⁻¹) Blausäure, ohne Zusatz, 16 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$F(\text{TMOF}) / (\mu\text{Vs})$
230	31	1
	123	3
245	8	1
	32	1
	63	3
	134	10
265	16	2
	30	3
	62	5
	106	9
310	8	4
	16	5
	32	4
	62	4
	130	10

5 % (g g⁻¹) Blausäure, ohne Zusatz, 30 MPa.

<i>T</i> / °C	τ / s	<i>H</i> (HCN) / (pA)	<i>F</i> (TMOF) / (pAs)	<i>U</i> (HCN) / %	<i>S</i> (TMOF) / %	<i>A</i> (TMOF) / %
230	424	1583	118	30	4,4	1,3
	359	2027	122	11	12,9	1,4
	259	1951	86	14	6,9	1,0
	173	2171	38	4	9,8	0,4
	88	2291	10	-1	-12,9	0,1
245	248	1955	87	14	7,1	1,0
	213	2058	58	9	7,0	0,7
	160	2077	46	9	6,1	0,5
	106	2114	20	7	3,3	0,2
	53	2135	6	6	1,1	0,1
260	327	1697	118	25	5,3	1,3
	250	1795	92	21	5,0	1,0
	204	1919	79	15	5,8	0,9
	129	2082	40	8	5,4	0,5
	67	2119	13	7	2,2	0,1
275	236	1793	86	21	4,6	1,0
	193	1914	97	16	7,0	1,1
	122	2045	47	10	5,3	0,5
	62	2106	19	7	3,0	0,2
310	287	1402	109	38	3,2	1,2
	199	1888	108	17	7,2	1,2
	161	1826	104	20	6,0	1,2
	109	1986	87	13	7,8	1,0
	54	2049	50	10	5,8	0,6

5 % (g g⁻¹) Blausäure, 200 ppm (g g⁻¹) Schwefelsäure 96 %, 30 MPa.

<i>T</i> / °C	τ / s	<i>H</i> (HCN) / (pA)	<i>F</i> (TMOF) / (pAs)	<i>U</i> (HCN) / %	<i>S</i> (TMOF) / %	<i>A</i> (TMOF) / %
230	388	1936	75	15	5,8	0,8
	259	2060	28	9	3,4	0,3
	203	1998	23	12	2,2	0,3
	137	2066	10	9	1,3	0,1
	68	2079	3	8	0,4	0,0
310	199	1709	67	25	3,1	0,8
	161	1944	53	14	4,2	0,6
	103	2200	19	3	6,9	0,2
	54	2243	5	1	4,6	0,1

5 % (g g⁻¹) Blausäure, 0,5 % (g g⁻¹) 5-Ethyl-2-methylpyridin, 30 MPa.

<i>T</i> / °C	τ / s	<i>H</i> (HCN) / (pA)	<i>F</i> (TMOF) / (pAs)	<i>U</i> (HCN) / %	<i>S</i> (TMOF) / %	<i>A</i> (TMOF) / %
230	359	1348	106	41	3,0	1,2
	274	1771	122	22	6,3	1,4
	179	1937	112	15	8,6	1,3
	88	2088	54	8	7,6	0,6
310	199	1502	113	34	3,8	1,3
	130	1845	116	19	7,0	1,3
	66	2046	91	10	10,4	1,0

5 % (g g⁻¹) Blausäure, 200 ppm (g g⁻¹) Trimethylborat, 30 MPa.

<i>T</i> / °C	τ / s	<i>H</i> (HCN) / (pA)	<i>F</i> (TMOF) / (pAs)	<i>U</i> (HCN) / %	<i>S</i> (TMOF) / %	<i>A</i> (TMOF) / %
230	388	1408	112	38	3,3	1,3
	274	1788	116	21	6,2	1,3
	184	1954	97	14	7,9	1,1
	90	1780	75	22	3,9	0,8

Thi Thu Hang Nguyen

Adelungstraße 33

D-64283 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Promotion selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 01. September 2013

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Hang', with a stylized flourish extending from the bottom.

Thi Thu Hang Nguyen

Thi Thu Hang Nguyen
Adelungstraße 33
D-64283 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 01. September 2013

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Hang', with a stylized flourish extending from the bottom.

Thi Thu Hang Nguyen

Lebenslauf

Zur Person

Name, Vorname: Nguyen, Thi Thu Hang
Adresse: Adelongstr. 33 / App. 256
64283 Darmstadt
Geburtsdatum: 31.10.1984 in Hanoi, Vietnam
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: vietnamesisch

Schulausbildung

1990 - 1995: Grundschule, Hanoi (Vietnam)
1995 - 1999: Mittelschule, Hanoi (Vietnam)
1999 - 2002: Oberschule, Hanoi (Vietnam)
Abschluss: Abitur

Studium

09/2002 - 03/2003: Grundstudium an der Hanoi University of Technology, Vietnam
08/2003 - 02/2004: Studienkolleg Darmstadt
04/2004 - 07/2007: Bachelor-Studium in Chemie an der TU Darmstadt
Bachelor-Thesis: „Epoxidierung von Butadien mit NO_2 in der Gasphase – Simulation der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mittels AspenPlus“
Abschluss: Bachelor of Science
10/2007 - 12/2009: Master-Studium in Chemie an der TU Darmstadt
Schwerpunkt: Technische Chemie
Master-Thesis: „Über die Dehydratisierung von Acetamid zu Acetonitril in nah- und überkritischem Wasser“
Abschluss: Master of Science
01/2010 - 09/2013: Promotion am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt im Arbeitskreis von Prof. Vogel
Doktorarbeit: „Untersuchung zur Herstellung von Nitrilen und Orthoestern in nah- und überkritischen Fluiden“

Darmstadt, den 01. September 2013